ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJERRUM-KOPENHAGEN, BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLSRUHE, BRÜNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, F. G. DONNAN-LONDON, EBERT-WÜRZBURG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-GÖTTINGEN, v. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FRANCK-GÖTTINGEN, FREUNDLICH-LONDON, FRUMKIN-MOSKAU, FÜRTH-PRAG, GERLACH-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN, v. HALBAN-ZÜRICH, HANTZSCH-DRESDEN, HENRI-LÜTTICH, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTIMORE, v. HEVESY-FREIBURG i. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HUND-LEIPZIG, HÜTTIG-PRAG, JOFFE-LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-DANZIG, KRÜGER-GREIFSWALD, KUHN-KARLSRUHE, LADENBURG-PRINCETON, LANDE-COLUMBUS, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LINDEMANN-OXFORD, LUTHER-DRESDEN, MARK-WIEN, MECKE-FREIBURG, MEITNER-BERLIN, MEYER-GRAZ, MITTASCH-OPPAU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, J. UND W. NODDACK-BERLIN, PANETH-LONDON, POLANYI-MANCHESTER, REINENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHEIBE-MÜNCHEN, SCHMIDT-MÜNCHEN, SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-PITTSBURGH, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, v. WARTENBERG-GÖTTINGEN, WEGSCHEIDER-WIEN, WIEDERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN, WOLF-KIEL UND ANDEREN FACHGENOSSEN

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · C. DRUCKER · F. SIMON

166. BAND, 5./6. HEFT

MIT 20 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1933 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben im Oktober 1933

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

M. Le Blanc und *O. Harnapp*, Die Elektroden dritter Art. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 29. 7. 33.) 321

Alfons Klemenc und *Hans F. Hohn*, Glimmlichtelektrolyse. IV. (Eingegangen am 18. 7. 33.) 343

W. J. Müller und *W. Machu*, Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. XIX. Über den Abbau der natürlichen Oxydschicht des Eisens beim Rostvorgang. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 7. 33.) 357

Wilfried Heller und *Hans Zocher*, Über die transversale magneto-optische Anisotropie einiger kolloider Lösungen. II. Das Eisenoxydsol. Zusammenfassender Überblick. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 7. 33.) 365

Boris Iliin, *Wl. Sementschenko* und *W. Iwanow*, Oberflächenerscheinungen an der Grenze fester Körper | Lösung. Veränderung der Benetzungswärmen in Lösungen oberflächenaktiver Stoffe bei Einführung von Elektrolyten. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. 7. 33.) 382

A. Burawoy, Zur Theorie mehrfacher Bindungen. (Eingegangen am 16. 8. 33.) 393

K. Bennewitz und *J. J. Windisch*, Eine neue Methode zur Bestimmung der Dichte von aggressiven Flüssigkeiten unter hohem Druck, im besonderen der kritischen Dichte von Stickstofftetroxyd. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 7. 33.) 401

K. Bennewitz und *J. J. Windisch*, Untersuchungen im kritischen Gebiet. IV. Kritische Isotherme und Joule-Effekt bei N_2O_4. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 7. 33). 418

F. Rogowski und *K. Söllner*, Vorläufiger Bericht über die Bedeutung des Gasphase für die Bildung von Emulsionen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 4. 8. 33.) 428

H. Reichardt, Elektrokinetische Vorgänge in Kapillaren. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 8. 33.) 433

Josef Holluta und *Walter Herrmann*, Die Kinetik der Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und Kaliumferrocyanid in neutraler Lösung. (Eingegangen am 2. 8. 33.) 453

Bücherschau.

Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik. Band IV, Teil 3 468

A. Eucken und M. Jakob, Der Chemie-Ingenieur. Band I 470

Heinrich Wieland, Über den Verlauf der Oxydationsvorgänge 471

Hans Rupe, Adolf von Baeyer als Lehrer und Forscher 472

J. M. Eder, Geschichte der Photographie. Band I 472

H. A. Daynes, Gasanalysis by Measurement of Thermal Conductivity 473

Friedrich Kohlrausch, Kleiner Leitfaden der praktischen Physik 473

Carl Urbach, Stufenphotometrische Absorptionsbestimmungen in der medizinischen Chemie . . 474

G. M. Albertis, Die Heraeus-Vakuumschmelze, Hanau am Main 1923—1933 474

Autorenregister von Band 166 475

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

K. W. Rummel, Über die Parawasserstoffumwandlung an Kohleoberflächen bei tiefen Temperaturen. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 9. 1933.)

E. Burmeister und *K. Jellinek*, Nachträgliche Berichtigung zur Abhandlung von E. Burmeister und K. Jellinek, Band 165, Seite 121. (Eingegangen am 5. 10. 1933.)

Lothar Wöhler und *N. Jochum*, Thermochemische Messungen an den Oxyden des Kupfers, Rhodiums, Palladiums und Iridiums. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 5. 10. 1933.)

Die Elektroden dritter Art[1]).

Von

M. Le Blanc und O. Harnapp.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 7. 33.)

Es wird für die Elektroden dritter Art eine Formel abgeleitet, die für jede Kombination von zusammengehörigen Bodenkörpern mit dem entsprechenden Elektrolyten die eintretenden Umsetzungen und die dadurch entstehenden Konzentrationsänderungen zu berechnen erlaubt. Einzelne Elektrodenkombinationen werden eingehend besprochen.

Einleitung.

Für die Bestimmung von $Ca^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen in Salzgemischen erscheint als die geeignetste Methode die Messung der EK, weil hierbei das Gleichgewicht zwischen den Ionen und dem undissoziierten Anteil nicht gestört wird. Die Verwendbarkeit von Elektroden erster Art für diesen Fall in luft- und fremdsalzhaltigen Lösungen haben übereinstimmend verschiedene Autoren verneint[2]). Daraus geht die Notwendigkeit hervor, zur Bestimmung von $Ca^{\cdot\cdot}$ und dergleichen eine indirekte Methode zu wählen, nämlich die der Elektroden dritter Art[3]).

Von M. H. Corten und I. Estermann[4]) sind zwei Systeme angegeben worden, die als reversible Elektroden dritter Art für $Ca^{\cdot\cdot}$ gut brauchbar sein sollen: 1. $Ag\,|\,Ag$-Oxalat$-Ca$-Oxalat$-Ca^{\cdot\cdot}$, 2. $Zn\,|\,Zn$-Oxalat$-Ca$-Oxalat$-Ca^{\cdot\cdot}$. Nach Angabe der Autoren sind sie auf 1 mVolt reproduzierbar und stellen sich spätestens nach $^1/_2$ Stunde konstant ein. Von der Silberelektrode heisst es, dass sie wegen des Chlornatriumgehaltes des Serums für Blutuntersuchungen nicht geeignet sei. Die Calciumchloridkonzentrationen, die untersucht wurden, standen zueinander im Verhältnis 1 : 10 : 100 : 1000. Die betrachteten und berechneten Resultate stimmten ausgezeichnet überein.

---

[1]) Stark gekürzter Auszug aus der Dissertation von O. Harnapp. Leipzig 1930.
[2]) C. Drucker und F. Luft, Z. physikal. Ch. **121**, 307. 1926. W. W. Lucasse, J. Am. chem. Soc. **47**, 743. 1925. R. J. Fosbinder, J. Am. chem. Soc. **51**, 1345.1929.
[3]) R. Luther, Z. physikal. Ch. **27**, 364. 1899. [4]) M. H. Corten und I. Estermann, Z. physikal. Ch. **136**, 228. 1928.

Die Wiederholung der Versuche mit der Zinkelektrode unsererseits ergab aber die völlige Unbrauchbarkeit der gewählten Kombinationen[1]). Daraus war entgegen der Meinung von CORTEN und ESTERMANN zu schliessen, dass ein prinzipieller Fehler vorlag und dass die Vorbedingungen für die Brauchbarkeit der Elektroden nicht genügten. Somit war die Aufgabe gestellt, die Vorgänge in einer Elektrode dritter Art, insbesondere die Umsetzungen quantitativ zu erfassen, um auf theoretischem Wege die physikalisch-chemischen Bedingungen ableiten zu können, unter denen eine solche Elektrode am besten arbeitet.

I. Die Umsetzungen in der Elektrode dritter Art, ihre formale Darstellung und experimentelle Bestätigung auf analytischem Wege.

Bei einer Elektrode dritter Art, deren Bestandteile folgendermassen bezeichnet werden sollen:

der zur Ableitung dienende Metallstab = Elektrodenmetall,

das unlösliche Salz mit dem Kation des Elektrodenmetalls = 1. Bodenkörper,

das unlösliche Salz mit dem Anion des 1. Bodenkörpers und dem Kation der zu untersuchenden Ionen = 2. Bodenkörper,

die zu messenden Ionen = Untersuchungslösung,

können wir, vorausgesetzt, dass keine zufälligen Nebenreaktionen auftreten, folgende zur Erlangung einer Übersicht geeigneten Überlegungen anstellen.

Löst man zwei schwerlösliche Salze mit gleichem Anion, also 1. und 2. Bodenkörper, in reinem Wasser, so ist nach Gleichgewichtseinstellung die Konzentration der beiden Kationen geringer als in der gesättigten Lösung der einzelnen Salze. Bringt man jetzt das Untersuchungskation in das System, so wird das Gleichgewicht der beiden schwerlöslichen Stoffe gestört, da die Kationenkonzentration des 2. Bodenkörpers erhöht wird; es fällt ein Teil des gelösten 2. Bodenkörpers aus, womit eine äquivalente Menge des Anions verschwindet, das Löslichkeitsprodukt des 1. Bodenkörpers wird unterschritten und ein Teil dieses Salzes löst sich auf. Durch die dadurch erhöhte Anionenkonzentration der Lösung kommt es zur weiteren Ausfällung des 2. Bodenkörpers und so fort. Dieser Prozess wird sich solange wiederholen, bis die Konzentration der Untersuchungslösung mit den beiden

[1]) M. LE BLANC und O. HARNAPP, Z. Elektrochem. **36**, 116. 1930.

Bodenkörpern im Gleichgewicht steht. Dabei wird stets die Löslichkeit des 2. Bodenkörpers vermindert. Es sind nun zwei Fälle möglich: Entweder bleibt noch ein Teil der ursprünglich gelösten Menge des 2. Bodenkörpers in Lösung, oder es fällt die gesamte Menge aus und darüber hinaus noch eine weitere Menge, die sich aus den zugesetzten Kationen und den Anionen des 1. Bodenkörpers bildet. Der Grad der Ausfällung scheint von der Löslichkeit der Bodenkörper und der Konzentration der Untersuchungslösung abhängig zu sein.

Da es für jedes Arbeiten mit einer Elektrode dritter Art notwendig ist, zu wissen, in welcher Richtung und wie stark die Konzentration der Untersuchungsionen durch die Reaktion mit den Bodenkörpern verändert wird, wurde nach einem mathematischen Ausdruck gesucht, der die Beziehungen zwischen den Löslichkeiten der Bodenkörper, der ursprünglichen Konzentration der Untersuchungslösung und der Konzentration der Untersuchungsionen nach Einstellung des Gleichgewichtes darstellen soll.

Als Voraussetzung für die Berechnung soll Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes, d. h. des Löslichkeitsproduktes angenommen sein. Die Mengen werden ausgedrückt in Ionenkonzentrationen.

Bezeichnungen nach Einstellung des Gleichgewichts:

Konzentration der zum 1. Bodenkörper gehörigen Kationen K_1,
Konzentration der zum 1. Bodenkörper gehörigen Anionen A_1,
Löslichkeitsprodukt des 1. Bodenkörpers L_1,
Konzentration der zum 2. Bodenkörper gehörigen Kationen K_2,
Konzentration der zum 2. Bodenkörper gehörigen Anionen A_2,
Löslichkeitsprodukt des 2. Bodenkörpers L_2,
Konzentration der Untersuchungslösung Z,
Konzentration der Untersuchungskationen $Z+c$, wobei c einen positiven oder negativen Wert annehmen kann.

Das Gleichgewicht sei zunächst für den Fall betrachtet, dass sich bei seiner Einstellung von beiden Bodenkörpern etwas aufgelöst hat; später wird sich ergeben, dass die analogen Überlegungen und der gleiche mathematische Ausdruck für den Fall zutreffen, dass sich vom 2. Bodenkörper nicht nur nichts aufgelöst hat, sondern seine Neubildung aus den Untersuchungskationen und den aus dem 1. Bodenkörper stammenden Anionen eingetreten ist.

Nach Einstellung des Gleichgewichts müssen die Löslichkeitsprodukte erfüllt sein:

$$K_1 \cdot A_1 = L_1, \quad K_2 \cdot A_2 = L_2.$$

Da in der gemeinsamen Lösung der beiden Bodenkörper mit gleichem Anion die Gesamtkonzentration der Bodenkörperanionen A für beide Löslichkeitsprodukte massgebend ist, ergibt sich

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{L_1}{L_2}.$$

K_2, die Gesamtkonzentration der zum 2. Bodenkörper gehörigen Kationen, setzt sich zusammen aus der Konzentration der ursprünglichen Untersuchungslösung Z und dem aus dem 2. Bodenkörper stammenden Teil c

$$K_2 = Z + c.$$

A, die Gesamtkonzentration der zu beiden Bodenkörpern gehörigen Anionen, können wir auffassen als bestehend aus der Anionenkonzentration des 2. Bodenkörpers, die ebenso gross ist wie dessen Kationenkonzentration c, und der Anionenkonzentration aus dem 1. Bodenkörper, die gleich der Kationenkonzentration K_1 des 1. Bodenkörpers sein muss,

$$A = K_1 + c.$$

Durch Substitution ergibt sich

$$A = \frac{L_1}{L_2}(Z + c) + c.$$

Einsetzung dieser Grössen in das Löslichkeitsprodukt

$$K_2 \cdot A = L_2$$

gibt

$$(Z + c)\left(c + \frac{L_1}{L_2}(Z + c)\right) = L_2$$

und nach Auflösung der Gleichung nach c

$$c = -\frac{2L_1 + L_2}{2(L_1 + L_2)} Z + \sqrt{\frac{(2L_1 + L_2)^2}{4(L_1 + L_2)^2} Z^2 - \frac{L_1}{L_1 + L_2} Z^2 + \frac{L_2^2}{L_1 + L_2}}.$$

Hieraus geht hervor, dass die Grösse c von drei Variablen abhängig ist,

1. vom Löslichkeitsprodukt des 1. Bodenkörpers,
2. vom Löslichkeitsprodukt des 2. Bodenkörpers,
3. von der Konzentration der Untersuchungslösung.

Ist c negativ, so bedeutet das, dass sich vom 2. Bodenkörper nichts aufgelöst hat, sondern dass ein Teil der zu untersuchenden Kationen ausgefallen ist.

Ein positives c besagt, dass das Produkt der aus dem 1. Bodenkörper stammenden Anionenkonzentration und der Kationenkonzentration aus der Untersuchungslösung nicht das Löslichkeitsprodukt des 2. Bodenkörpers erreicht, und sich daher ein Teil des 2. Bodenkörpers bei der Gleichgewichtseinstellung aufgelöst haben muss.

Die dritte Möglichkeit, dass $c = 0$ ist, erscheint als die günstigste, da hierbei keine Veränderung des Kationengehaltes der Untersuchungslösung Z durch Ausfällung oder Auflösung eintritt.

Die Bedingungen für diesen Fall ergeben sich aus der Gleichung, wenn $c = 0$ gesetzt wird:

$$Z^2 = \frac{L_2^2}{L_1}, \quad Z = \frac{L_2}{\sqrt{L_1}}.$$

Zu diesem Ausdruck kommt man auch durch eine andere Überlegung. In dem Falle, dass weder durch Auflösung noch durch Ausfällung des 2. Bodenkörpers eine Veränderung der Untersuchungsionenkonzentration eintritt, muss das Löslichkeitsprodukt L_2 eben gerade erreicht sein; die für dies Produkt massgebende Kationenkonzentration ist Z, die Anionenkonzentration entspricht der Löslichkeit des 1. Bodenkörpers im reinen Wasser — Z wird ja definitionsgemäss in diesem Falle durch den 2. Bodenkörper nicht beeinflusst —, also der Wurzel aus dem Löslichkeitsprodukte L_1, daher gilt

$$Z \cdot \sqrt{L_1} = L_2.$$

Aber diese günstigste Kombination ist nur bei einer einzigen Konzentration der Untersuchungskationen erreichbar und die Zusammensetzung der Elektrode ist daher so zu wählen, dass in einem möglichst grossen Konzentrationsintervall der Untersuchungskationen das Verhältnis $\frac{c}{Z}$ möglichst klein ist. Dies ist erreicht, wenn der Wert des Gliedes

$$\frac{2L_1 + L_2}{2(L_1 + L_2)}$$

nahe bei 0·5 liegt, d. h. wenn L_2 sehr gross gegen L_1 ist. Aber es ist ebenso nötig, dass Z gross ist gegen L_2. Wenn L_1 sehr viel kleiner als L_2 ist, so ergibt sich folgende Vereinfachung der quadratischen Gleichung für c:

$$c = -\frac{Z}{2} + \sqrt{\frac{Z^2}{4} + L_2},$$

in diesem Falle behält c seinen kleinen Wert solange bis Z^2 in die Grössenordnung von L_2 fällt.

Liegen die Löslichkeitsverhältnisse nicht so günstig, dass L_1 viel kleiner ist als L_2, so lässt sich die Grösse der ausfallenden Menge c für höhere Untersuchungskonzentrationen Z schnell überschlagen.

Denn wenn Z^2 gross ist gegen $\frac{L_2^2}{L_1 + L_2}$, so ist dieses Glied unter der Wurzel zu vernachlässigen und die Gleichung lautet:

$$c = Z\left(-\frac{2L_1 + L_2}{2(L_1 + L_2)} + \sqrt{\frac{(2L_1 + L_2)^2}{4(L_1 + L_2)} - \frac{L_1}{L_1 + L_2}}\right).$$

Nun ist aber

$$\frac{L_1}{L_1+L_2}=\frac{2L_1+L_2}{L_1+L_2}-1$$

und durch Einsetzung ergibt sich für c

$$c=Z\left(-\frac{2L_1+L_2}{2(L_1+L_2)}+\sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{2L_1+L_2}{L_1+L_2}\right)^2-\frac{2L_1+L_2}{L_1+L_2}+1}\right),$$

$$c=-\frac{L_1}{L_1+L_2}Z.$$

Die ausfallende Menge c ergibt sich also für höhere Werte von Z als

$$c=-\frac{L_1}{L_1+L_2}Z.$$

Die Berechnung eines Systems mit verschiedenwertigen Anionen und Kationen lässt sich natürlich analog ausführen, hätte aber nur Sinn, wenn man die stufenweise Dissoziation kennen würde, da ja Dissoziation in die einfachsten Ionen nicht ohne weiteres anzunehmen ist.

Um die Umsetzungsverhältnisse in Abhängigkeit von den Löslichkeitsprodukten L_1 und L_2 und den Konzentrationen Z zahlenmässig festzustellen, wurden für eine Anzahl interessanter Elektrodenkombinationen für die Löslichkeitsprodukte die aus LANDOLT-BÖRNSTEIN für 18° entnommenen Werte in die Gleichung eingesetzt und für ein Konzentrationsintervall von 10 bis etwa 10^{-7} berechnet. Die sich hieraus ergebenden Zahlenwerte für den Fehler c, den verhältnismässigen Fehler $\frac{c}{Z}$, die gesamte Konzentration K_2 der Kationen des 2. Bodenkörpers (also $Z+c$) und die Konzentration K_1 der wirklich gemessenen Kationen des 1. Bodenkörpers sind in den Tabellen 1 bis 6 verzeichnet. Die Temperatur ist 18°.

Tabelle 1. $PbSO_4$–$CaSO_4$–$Ca^{\cdot\cdot}$.

$L_1(PbSO_4)=0{\cdot}61\cdot10^{-8}$ [1]). $L_2(CaSO_4)=6{\cdot}1\cdot10^{-5}$ [2]).

Z	c	$\frac{c}{Z}$	K_2	K_1
10	$-\ 0{\cdot}001$	$-\ 0{\cdot}0001$	$9{\cdot}999$	$9{\cdot}999\cdot10^{-4}$
1	$\simeq 0$	$\simeq 0$	1	$1\ \cdot10^{-4}$
$7{\cdot}82\cdot10^{-1}$	0	0	$7{\cdot}82\ \cdot10^{-1}$	$7{\cdot}85\ \cdot10^{-5}$
10^{-1}	$+\ 0{\cdot}006\cdot10^{-1}$	$+\ 0{\cdot}006$	$1{\cdot}006\cdot10^{-1}$	$1{\cdot}006\cdot10^{-5}$
10^{-2}	$+\ 0{\cdot}427\cdot10^{-2}$	$+\ 0{\cdot}427$	$1{\cdot}427\cdot10^{-2}$	$1{\cdot}427\cdot10^{-6}$
10^{-3}	$+\ 7{\cdot}34\ \cdot10^{-3}$	$+\ 7{\cdot}34$	$8{\cdot}34\ \cdot10^{-3}$	$8{\cdot}34\ \cdot10^{-7}$
10^{-4}	$+\ 77{\cdot}7\ \cdot10^{-4}$	$+\ 77{\cdot}7$	$7{\cdot}87\ \cdot10^{-4}$	$7{\cdot}87\ \cdot10^{-7}$
10^{-5}	$+782\ \cdot10^{-5}$	$+782$	$7{\cdot}83\ \cdot10^{-3}$	$7{\cdot}83\ \cdot10^{-7}$
0	$+781\ \cdot10^{-5}$	∞	$7{\cdot}81\ \cdot10^{-3}$	$7{\cdot}81\ \cdot10^{-7}$

Die Zeichen ($\simeq$)0 bedeuten eine sehr kleine negative oder positive Grösse, die praktisch gleich Null ist.

[1]) M. PLEISSNER, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt **26**, 384, 1907. [2]) F. KOHLRAUSCH, Z. physikal. Ch. **64**, 154. 1908.

Tabelle 2. *Zn*-Oxalat—*Ca*-Oxalat—$Ca^{\cdot\cdot}$.

L_1(*Zn*-Oxalat) = $1{\cdot}35 \cdot 10^{-9}$ [1]). L_2(*Ca*-Oxalat) = $1{\cdot}78 \cdot 10^{-9}$.

Z	c	$\frac{c}{Z}$	K_2	K_1
10	$-4{\cdot}3$	$-0{\cdot}43$	$5{\cdot}00$	$4{\cdot}31$
1	$-0{\cdot}43$	$-0{\cdot}43$	$0{\cdot}57$	$0{\cdot}431$
10^{-1}	$-0{\cdot}43 \cdot 10^{-1}$	$-0{\cdot}43$	$0{\cdot}57 \cdot 10^{-1}$	$0{\cdot}43 \cdot 10^{-1}$
10^{-2}	$-0{\cdot}43 \cdot 10^{-2}$	$-0{\cdot}43$	$0{\cdot}57 \cdot 10^{-2}$	$0{\cdot}43 \cdot 10^{-2}$
10^{-3}	$-0{\cdot}43 \cdot 10^{-3}$	$-0{\cdot}43$	$0{\cdot}57 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}43 \cdot 10^{-3}$
10^{-4}	$-0{\cdot}29 \cdot 10^{-4}$	$-0{\cdot}29$	$0{\cdot}71 \cdot 10^{-4}$	$0{\cdot}54 \cdot 10^{-4}$
$4{\cdot}84 \cdot 10^{-5}$	0	0	$4{\cdot}84 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}67 \cdot 10^{-5}$
10^{-5}	$+2{\cdot}48 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}48$	$3{\cdot}48 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}64 \cdot 10^{-5}$
10^{-6}	$+3{\cdot}11 \cdot 10^{-5}$	$31{\cdot}1$	$32{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}44 \cdot 10^{-5}$
0	$+3{\cdot}18 \cdot 10^{-5}$	∞	$31{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}41 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 3. *Cu*-oxalat—*Ca*-oxalat—$Ca^{\cdot\cdot}$.

L_1(*Cu*-Oxalat) = $2{\cdot}87 \cdot 10^{-8}$ [2]). L_2(*Ca*-Oxalat = $1{\cdot}78 \cdot 10^{-9}$ [3]).

Z	c	$\frac{c}{Z}$	K_2	K_1
10	$-9{\cdot}41$	$-0{\cdot}941$	$0{\cdot}59$	$9{\cdot}55$
1	$-0{\cdot}94$	$-0{\cdot}941$	$0{\cdot}059$	$0{\cdot}955$
10^{-1}	$-0{\cdot}941 \cdot 10^{-1}$	$-0{\cdot}941$	$0{\cdot}059 \cdot 10^{-1}$	$0{\cdot}955 \cdot 10^{-1}$
10^{-2}	$-0{\cdot}941 \cdot 10^{-2}$	$-0{\cdot}941$	$0{\cdot}059 \cdot 10^{-2}$	$0{\cdot}955 \cdot 10^{-2}$
10^{-3}	$-0{\cdot}939 \cdot 10^{-3}$	$-0{\cdot}939$	$0{\cdot}061 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}982 \cdot 10^{-3}$
10^{-4}	$-0{\cdot}865 \cdot 10^{-4}$	$-0{\cdot}865$	$0{\cdot}135 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}18 \cdot 10^{-4}$
$1{\cdot}05 \cdot 10^{-5}$	0	0	$1{\cdot}05 \cdot 10^{-5}$	$16{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$
10^{-5}	$+0{\cdot}051 \cdot 10^{-5}$	$+0{\cdot}051$	$1{\cdot}051 \cdot 10^{-5}$	$16{\cdot}89 \cdot 10^{-5}$
10^{-6}	$+9{\cdot}22 \cdot 10^{-6}$	$+9{\cdot}22$	$10{\cdot}22 \cdot 10^{-6}$	$16{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$
10^{-7}	$+10{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	$+101{\cdot}0$	$10{\cdot}20 \cdot 10^{-6}$	$16{\cdot}45 \cdot 10^{-5}$
0	$+10{\cdot}18 \cdot 10^{-6}$	∞	$10{\cdot}18 \cdot 10^{-6}$	$16{\cdot}41 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 4. *Pb*-Oxalat—*Ca*-Oxalat—$Ca^{\cdot\cdot}$.

L_1(*Pb*-Oxalat) = $2{\cdot}74 \cdot 10^{-11}$ [3]). L_2(*Ca*-Oxalat) = $1{\cdot}78 \cdot 10^{-9}$ [3]).

Z	c	$\frac{c}{Z}$	K_2	K_1
10	$-0{\cdot}152$	$-0{\cdot}015$	$9{\cdot}85$	$0{\cdot}152$
1	$-0{\cdot}015$	$-0{\cdot}015$	$0{\cdot}985$	$0{\cdot}015$
10^{-1}	$-0{\cdot}015 \cdot 10^{-1}$	$-0{\cdot}015$	$0{\cdot}985 \cdot 10^{-1}$	$0{\cdot}015 \cdot 10^{-1}$
10^{-2}	$-0{\cdot}015 \cdot 10^{-2}$	$-0{\cdot}015$	$0{\cdot}985 \cdot 10^{-2}$	$0{\cdot}015 \cdot 10^{-2}$
10^{-3}	$-0{\cdot}013 \cdot 10^{-3}$	$-0{\cdot}013$	$0{\cdot}987 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}015 \cdot 10^{-3}$
$3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	0	0	$3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$0{\cdot}052 \cdot 10^{-4}$
10^{-4}	$+0{\cdot}139 \cdot 10^{-4}$	$+0{\cdot}139$	$1{\cdot}139 \cdot 10^{-4}$	$0{\cdot}0175 \cdot 10^{-4}$
10^{-5}	$+3{\cdot}71 \cdot 10^{-5}$	$+3{\cdot}71$	$4{\cdot}71 \cdot 10^{-5}$	$0{\cdot}072 \cdot 10^{-5}$
10^{-6}	$+41{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	$+41{\cdot}4$	$42{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$
10^{-7}	$+418 \cdot 10^{-7}$	$+418$	$41{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	$6{\cdot}45 \cdot 10^{-7}$
0	$+419 \cdot 10^{-7}$	∞	$41{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	$6{\cdot}45 \cdot 10^{-7}$

[1]) F. Kohlrausch, Z. physikal. Ch. **64**, 166. 1908. [2]) H. Schäfer und R. Abegg, Z. anorg. Ch. **45**, 310. 1905. [3]) F. Kohlrausch, Z. physikal. Ch. **64**, 166. 1908.

Tabelle 5. AgJ—TlJ—$Tl^{\cdot}$.

$L_1(AgJ) = 2{\cdot}60 \cdot 10^{-16}$ [1]). $L_2(TlJ) = 2{\cdot}83 \cdot 10^{-8}$ [1]).

Z	c	$\frac{c}{Z}$	K_2	K_1
10	$\simeq 0$	$\simeq 0$	10	$9{\cdot}18 \cdot 10^{-8}$
1·75	0	0	1·75	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$
1	$\simeq 0$	$\simeq 0$	1	$9{\cdot}18 \cdot 10^{-9}$
10^{-1}	$\simeq 0$	$\simeq 0$	10^{-1}	$9{\cdot}18 \cdot 10^{-10}$
10^{-2}	$+ 0{\cdot}0003 \cdot 10^{-2}$	$+ 0{\cdot}0003$	$1{\cdot}0003 \cdot 10^{-2}$	$9{\cdot}18 \cdot 10^{-11}$
10^{-3}	$+ 0{\cdot}027 \cdot 10^{-3}$	$+ 0{\cdot}027$	$1{\cdot}027 \cdot 10^{-3}$	$9{\cdot}42 \cdot 10^{-12}$
10^{-4}	$+ 1{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$	$+ 1{\cdot}25$	$2{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}064 \cdot 10^{-12}$
10^{-5}	$+ 16{\cdot}32 \cdot 10^{-5}$	$+ 16{\cdot}32$	$17{\cdot}32 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}59 \cdot 10^{-12}$
0	$+ 16{\cdot}83 \cdot 10^{-5}$	∞	$16{\cdot}83 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}55 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 6. HgS—CuS—$Cu^{\cdot\cdot}$.

$L_1(HgS) =$ etwa $4 \cdot 10^{-53}$ [2]). $L_2(CuS) = 8{\cdot}5 \cdot 10^{-45}$ [2]).

Z	c	$\frac{c}{Z}$	K_2	K_1
10	$\simeq 0$	$\simeq 0$	10	$0{\cdot}47 \cdot 10^{-7}$
1	$\simeq 0$	$\simeq 0$	1	$4{\cdot}7 \cdot 10^{-9}$
$1{\cdot}34 \cdot 10^{-18}$	0	0	$1{\cdot}34 \cdot 10^{-18}$	$6{\cdot}3 \cdot 10^{-27}$
0	$9{\cdot}23 \cdot 10^{-23}$	∞	$9{\cdot}23 \cdot 10^{-23}$	$4{\cdot}34 \cdot 10^{-31}$

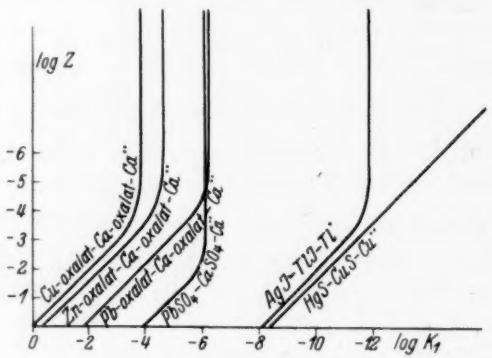


Fig. 1.

Die Fig. 1 stellt die Abhängigkeit der Elektrodenionenkonzentration K_1, also der in Elektroden dritter Art tatsächlich gemessenen Ionenkonzentration, von der Ionenkonzentration Z der Untersuchungslösung dar (für beide Grössen sind ihre Logarithmen in gleichem Massstabe aufgetragen), und zwar für die Kombinationen:

[1]) F. Kohlrausch, Z. physikal. Ch. **64**, 149. 1908. [2]) L. Bruner und J. Zawadzki, Z. anorg. Ch. **67**, 455. 1910.

Cu-Oxalat$-Ca$-Oxalat$-Ca^{\cdot\cdot}$	$PbSO_4-CaSO_4-Ca^{\cdot\cdot}$
Zn-Oxalat$-Ca$-Oxalat$-Ca^{\cdot\cdot}$	$AgJ\ -TlJ\ -Tl^{\cdot}$
Pb-Oxalat$-Ca$-Oxalat$-Ca^{\cdot\cdot}$	$HgS\ -CuS\ -Cu^{\cdot\cdot}$.

Wenn sich die Elektrodenionenkonzentration K_1 proportional der Untersuchungsionenkonzentration Z ändert, so muss die Funktion eine im Winkel von 45° zur Ordinate und Abszisse liegende Gerade darstellen.

Aus den Kurven geht hervor, dass dies tatsächlich für alle Systeme der Fall ist, dass aber an einer für jede Kombination charakteristischen Konzentration der Untersuchungslösung eine Biegung auftritt, d. h.,

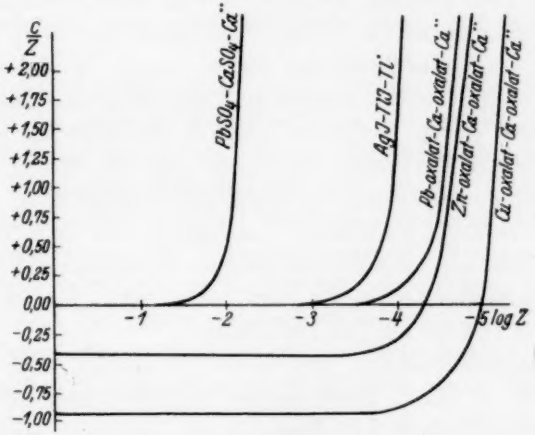


Fig. 2.

dass für geringere Konzentrationen sich die tatsächlich gemessene Konzentration K_1 nicht mehr proportional Z ändert. Je geringere Konzentrationen eine Elektrode noch richtig zu messen gestattet, um so günstiger ist sie natürlich.

Da aus den Kurven der Fig. 1 nicht zu ersehen ist, wann eine Änderung der Untersuchungsionenkonzentration Z durch Ausfällung oder Auflösung des Bodenkörpers eintritt, so sind in Fig. 2 die durch Auflösung oder Ausfällung entstandenen Fehler $\frac{c}{Z}$ in Abhängigkeit von dem Logarithmus der Untersuchungsionenkonzentration Z dargestellt.

Die Kurven haben durchgängig die gleiche Form, bei höheren Konzentrationen von Z ist $\frac{c}{Z}$ stets negativ. Bei fallendem Wert für Z

ist der Fehler $\frac{c}{Z}$ für eine längere Strecke konstant, vermindert sich dann rasch, um aber nach Passieren des Nullwertes mehr oder weniger steil anzuwachsen. Daraus geht hervor, dass die Elektroden meist nur in Konzentrationsgebieten brauchbar sind, die einen negativen Wert von c bedingen, bei denen also etwas von der Untersuchungslösung durch Ausfallen verschwindet, und dass in den Gebieten mit positivem c der häufig sehr steile Anstieg des Fehlers einen Schluss auf die Untersuchungsionenkonzentration verbietet. Aus der Kurve, Fig. 1, ist ersichtlich, dass für das Kurvenstück nach der Krümmung ein geringer Messfehler in der tatsächlich gemessenen Konzentration K_1 einen Fehler für Z über mehrere Zehnerpotenzen bedeuten kann.

Es ist daher unrichtig, bei einer Elektrode dritter Art, in der sich bei bestimmten Konzentrationen nichts vom 2. Bodenkörper auflöst, sondern vielmehr Untersuchungsionen ausfallen, eine konstante Korrektur für den durch Auflösung vom 2. Bodenkörper entstandenen Fehler anbringen zu wollen, und dann gar für diesen Fehler stets $\frac{1}{2} L_2$ einzusetzen, wie es einmal empfohlen worden ist[1]).

Bei der Elektrode *Zn*-Oxalat—*Ca*-Oxalat—$Ca^{\cdot\cdot}$ tritt, wie die Kurve zeigt, durch Ausfallen von *Ca*-Oxalat eine Verminderung der zu untersuchenden Ionenkonzentration um 43% ein, obwohl Zinkoxalat weniger löslich ist als Calciumoxalat.

Die Zusammenstellung *Cu*-Oxalat—*Ca*-Oxalat—$Ca^{\cdot\cdot}$ soll zeigen, dass auch, wenn der 1. Bodenkörper erheblich löslicher ist als der zweite, nur eine stärkere Ausfällung eintritt, dass aber ein wesentlicher Unterschied nicht besteht.

Weit günstiger gestalten sich die Verhältnisse bei $PbSO_4$—$CaSO_4$—$Ca^{\cdot\cdot}$. Der Fehler ist praktisch $= 0$, aber nur bis zur Konzentration von etwa 10^{-1}. Messungen geringerer Konzentration scheitern an dem steil ansteigenden Fehler $\frac{c}{Z}$.

Eine relativ günstige Zusammenstellung ist *Pb*-Oxalat—*Ca*-Oxalat—$Ca^{\cdot\cdot}$, die Messungen bis $5 \cdot 10^{-4}$ nahezu fehlerlos gestattet. Aus der Kurve ist auch ersichtlich, dass wenn L_1 sehr klein ist, und die Fehlerkurve sehr langsam ansteigt, auch bei Positivwerten von $\frac{c}{Z}$ eine Verwendung der Elektrode ein Stück weit ohne grossen Fehler möglich ist. Für die praktische Verwendung eignet sich die Bleioxalatkombination wegen der unedlen Eigenschaften des Bleies und wegen der

[1]) J. F. Spencer, Z. physikal. Ch. **76**, 360. 1911; **80**, 701. 1912.

geringen Löslichkeit des Bleicarbonates, das sich überall leicht bildet, nicht.

Eine wenigstens vom theoretischen Standpunkte ideale Elektrode ist *Hg*-Sulfid—*Cu*-Sulfid—$Cu^{\cdot\cdot}$, die für Konzentrationen bis 10^{-18} einen Fehler hat, der praktisch gleich Null ist.

Da die vorstehenden theoretischen Ableitungen in einem gewissen Gegensatze zu manchen Literaturangaben stehen, wurde eine quantitative Untersuchung des Systems *Zn*-Oxalat—*Ca*-Oxalat—$Ca^{\cdot\cdot}$ vorgenommen, die die Theorie vollkommen bestätigte[1]).

Zusammenfassend lässt sich über Elektroden dritter Art im allgemeinen sagen, dass für ihre richtige Betätigung die Gleichgewichtseinstellung zwischen zwei schwerlöslichen Salzen und einer Lösung erforderlich ist.

Für diese Gleichgewichtseinstellung wird eine Formel abgeleitet, nach der sich für jede Zusammensetzung die resultierenden Umsetzungen berechnen lassen, und die zu folgenden Schlüssen führt.

Da eine Umsetzung der Bodenkörper mit der Untersuchungslösung fast stets eintritt, erfordert die Einstellung einer solchen Elektrode Zeit, deren Grösse durch die umzusetzende Menge und die Art der Bodenkörper bestimmt wird. Nur bei sehr grossem Unterschied in der Löslichkeit der beiden schwerlöslichen Bodenkörper und bei verdünnten Untersuchungslösungen ist die Elektrode noch für den Fall brauchbar, dass sich von beiden Bodenkörpern etwas auflöst.

Jede Elektrode dritter Art hat zwei charakteristische Daten:

1. Den für ein grösseres Konzentrationsintervall konstanten Fehler infolge des Ausfallens von Untersuchungsionen.

2. Die untere Konzentrationsgrenze der Untersuchungslösung, bei der die Elektrode noch brauchbar ist.

Diese untere Grenzkonzentration liegt, wie sich aus dem Kurvenverlauf ergibt, etwa in der Grössenordnung der Löslichkeit des zweiten Bodenkörpers.

Eine kompliziertere Funktion zwischen den Löslichkeitsprodukten des 1. und den des 2. Bodenkörpers und der Konzentration der Untersuchungslösung bestimmt die Grösse des durch Ausfällung oder Auflösung entstehenden Fehlers. Es genügt nicht, um ein Ausfällen grösserer Mengen zu vermeiden, dass der 1. Bodenkörper weniger löslich ist als der zweite, sondern er muss sehr viel weniger löslich sein.

[1]) loc. cit., Z. Elektrochem. **36**, 116, 1930.

Wenn ein Fehler in einem grösseren Konzentrationsintervall konstant sein soll, ist fast stets ein Ausfallen eines gewissen Teiles der Untersuchungskationen in Form des 2. Bodenkörpers nötig. Das Konzentrationsintervall, bei dem sich vom 2. Bodenkörper etwas auflöst, ohne dass dadurch die Elektrode unbrauchbar wird, ist meist klein. Da also in vielen Fällen der 2. Bodenkörper sich durch Reaktion des 1. Bodenkörpers mit der Untersuchungslösung von selbst bildet, so ist der Zusatz des 2. Bodenkörpers, wenigstens theoretisch, oft nicht nötig.

Für die Auswahl einer Elektrode dritter Art ergeben sich aus den vorstehenden Überlegungen für die Praxis folgende Regeln, die die Regeln von LUTHER zu ergänzen bestimmt sind.

1. Das Verhältnis der Löslichkeit des 2. Bodenkörpers zur Konzentration der zu messenden Ionen soll möglichst klein sein.

2. Das Löslichkeitsprodukt des 1. Bodenkörpers soll mehrere Zehnerpotenzen kleiner sein als das des zweiten.

Will man sich für eine Elektrode entscheiden, so stellt man zweckmässig zunächst die günstigste Konzentration Z_0 fest, bei der eine Auflösung des 2. Bodenkörpers noch nicht eingetreten ist, nach der Gleichung

$$Z_0 = \frac{L_2}{\sqrt{L_1}}$$

und bestimmt für Konzentrationen, die erheblich grösser sind als der dem Fehler 0 entsprechende Wert für Z, den Fehler $\frac{c}{Z}$ aus

$$\frac{c}{Z} = -\frac{L_1}{L_1 + L_2}.$$

Nach Berechnung der Fehler für die einzelnen Konzentrationen jenseits Z_0 zeichnet man zweckmässig eine Kurve auf, die die Abhängigkeit des Fehlers von der Konzentration darstellt.

II. Elektroden dritter Art zur Messung von $Ca^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen in Natriumnitrat-haltigen Lösungen.

a) Elektrode $Hg \mid Hg_2WO_4 — CaWO_4 — Ca^{\cdot\cdot}$.

Bei der Kenntnis der theoretisch abgeleiteten Vorbedingungen musste es aussichtsvoll erscheinen, eine Elektrode dritter Art zusammenzustellen, die in vollkommenerer Weise als die von LUTHER empfohlene, insbesondere im Gebiete verdünnter $Ca^{\cdot\cdot}$-Lösungen, — die Elektrode LUTHERS vermochte ja nur etwa bis $^1/_{100}$ mol. diskutable Werte zu liefern — die Calciumionenmessung erlaubte. Ausser-

dem war zu prüfen, ob die Potentiale der verschiedenen Calciumkonzentrationen tatsächlich den aus der vorstehenden Ableitung berechneten entsprechen.

Als schwerlösliches Calciumsalz schien ausser dem Oxalat mit einer Löslichkeit von $4{\cdot}22 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter das Wolframat geeignet, dessen Löslichkeit erst bestimmt werden musste.

Das Calciumwolframat wurde aus Natriumwolframat und Calciumnitrat dargestellt, gereinigt, und mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessung seine Löslichkeit bestimmt. Als spezifische Leitfähigkeit der gesättigten Lösung wurde $= 2{\cdot}14 \cdot 10^{-5}$ gefunden, und nach Einsetzen der Werte für die Ionenbeweglichkeiten (LANDOLT-BÖRNSTEIN) ergibt sich für die molare Konzentration im Liter $0{\cdot}93 \cdot 10^{-4}$ (18°).

Der 1. Bodenkörper musste ausser den theoretisch abgeleiteten Löslichkeitsbedingungen noch die Forderung erfüllen, dass sein Kation auch in geringen Konzentrationen gegen das Elektrodenmetall gut reproduzierbare Potentiale lieferte. Aus diesen Gründen musste ein Edelmetall gewählt werden, und das Quecksilber, gemessen gegen Mercurosalz, erschien als das geeignetste.

Nach Messungen von R. BEHREND[1]) beträgt das Löslichkeitsprodukt des Mercurooxalates $[Hg_2^{\cdot\cdot}]\,[(COO)_2'']$ $= 2{\cdot}1 \cdot 10^{-13}$ (18°).

Wenn auch dieser Wert keinen besonderen Anspruch auf Genauigkeit machen kann, wie aus der eigenen Berichtigung des Verfassers hervorgeht[2]), so lässt sich grössenordnungsgemäss die Verwendbarkeit der Elektrode damit übersehen.

Nach der Formel (S. 325 und 326) lässt sich für den bei grösseren Calciumkonzentrationen konstanten Fehler ansetzen

$$\frac{c}{Z} = -\frac{L_1}{L_1 + L_2} = -\frac{2{\cdot}1 \cdot 10^{-13}}{1{\cdot}78 \cdot 10^{-9}} = -1{\cdot}18 \cdot 10^{-4},$$

d. h. $^1/_{100}$% der Calciumlösung würden durch Reaktion mit dem Mercurooxalat als Oxalat ausfallen, ein selbstverständlich unmerklicher Fehler.

Diejenige Konzentration, bei der weder Auflösung noch Ausfällung von Calciumoxalat eintritt, ist

$$Z_0 = \frac{L_2}{\sqrt{L_1}} = \frac{1{\cdot}78 \cdot 10^{-9}}{4{\cdot}58 \cdot 10^{-7}} = 3{\cdot}88 \cdot 10^{-3}$$

Demnach erschien, wenigstens den Umsetzungsverhältnissen nach, die Elektrode verwendbar, und es wurden, da sich das *Hg*-Wolframat

[1]) R. BEHREND, Z. physikal. Ch. **11**, 466. 1893. [2]) Z. physikal. Ch. **15**, 498. 1894.

qualitativ im Handversuch als noch schwerer löslich als das Oxalat und darum ebenso brauchbar erwies, die Salze hergestellt. Wegen der näheren Einzelheiten bei ihrer Darstellung und der Herstellung der Elektrode sowie bei der Messung der EK, sei auf die Dissertation verwiesen.

Die Messung der elektromotorischen Kräfte ergab, dass, auch wenn eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Lösung und Bodenkörper sicher erreicht war, keine vollkommen konstanten Werte zu erhalten waren, insbesondere polarisierten sich die Elektroden auch beim vorsichtigen Messen sehr schnell und kehrten erst nach Stunden auf den ersten Wert zurück. Wenn auch einzelne Elektroden gute Konstanz und Reproduzierbarkeit zeigten, so arbeiten doch die Elektroden, wenigstens nach den bisherigen Erfahrungen, nicht sicher genug.

Die Tabelle 7 gibt die bei der letzten Messung gewonnenen Ergebnisse wieder; die Spannung kann nur auf 1 mVolt genau angegeben werden.

Tabelle 7. Temperatur 18°. (Zusatz von $^1/_{10}$ mol. $NaNO_3$.)

Konzentration	π	Potentialdifferenz $\Delta\pi$
$^1/_{10}$ mol. $Ca(NO_3)_2$	0·229	
$^1/_{100}$ mol. „	0·201	28
$^1/_{1000}$ mol. „	0·172	29
$^1/_{10\,000}$ mol. „	0·153	19
H_2O	0·147	6

Um die gefundenen Potentialdifferenzen mit denen vergleichen zu können, die sich rechnerisch aus der Gleichgewichtsformel ergeben würden, wurde das Löslichkeitsprodukt des Quecksilberwolframats auf folgende Weise berechnet. Die Hg_2-Konzentration ist nach A. E. Brodski[1]) in Mol/Liter bei 14·9° $10^{-18{\cdot}7}$, bei 19·2° $10^{-17{\cdot}89}$, auf 18° interpoliert $10^{-18{\cdot}0}$. Danach ergibt sich aus der EK 0·147 Volt der Kette Hg | Wolframatgemisch + $^1/_{10}$ mol. Natriumnitrat gegen 1 mol. Kalomelelektrode nach der Nernstschen Formel für die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Konzentration $K_1 = 1{\cdot}18 \cdot 10^{-13}$.

Die Konzentration der Wolframationen ist $A = K_1 + c$, und, da K_1 gegen c sehr klein ist, der Konzentration c der durch Auflösung entstandenen Calciumionen gleich; durch Einsetzen von $Z = 0$ in die Gleichgewichtsformel ergibt sich

$$c = \sqrt{\frac{L_2^2}{L_1 + L_2}} \quad \text{und da } L_1 \text{ gegen } L_2 \text{ sehr klein ist, } c = \sqrt{L_2},$$

[1]) A. E. Brodski, Z. Elektrochem. **35**, 833. 1929.

d. h. gleich der Löslichkeit des Calciumwolframats, die zu $0{\cdot}93 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter bestimmt war. Das Löslichkeitsprodukt des Mercurowolframats ist daher

$$[1{\cdot}18 \cdot 10^{-13}]\,[0{\cdot}93 \cdot 10^{-4}] = L_1$$
$$L_1 = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-17}.$$

Die Tabelle 8 gibt die aus den Löslichkeitsprodukten errechneten Umsetzungen wieder.

Der sich bei der Umsetzung mit dem Elektrolyten rechnerisch ergebende Fehler $\frac{c}{Z}$ ist in Fig. 3 dargestellt.

Wie aus dem Vergleich der errechneten Potentialdifferenzen mit den gefundenen hervorgeht, werden die theoretischen Werte den experimentellen in befriedigender Weise gerecht. Auf die etwas grössere Abweichung des dritten Wertes wird später eingegangen werden.

b) Elektrode *Hg* | *Hg*$_2$-Oxalat — *Ca*-Oxalat — *Ca*$^{\cdot\cdot}$.

Für die Messung der Oxalatsysteme wurden in gleicher Weise wie für die Wolframate die Flaschen mit den Bodenkörpern und dem Elektrolyten versehen, verschlossen und im Thermostaten geschüttelt.

Tabelle 8. L_1: $[Hg^{\cdot\cdot}]\,[WO_4''] = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-17}$.
L_2: $[Ca^{\cdot\cdot}]\,[WO_4''] = 0{\cdot}87 \cdot 10^{-8}$.

Z	c	$\frac{c}{Z}$	K_2	K_1	Potentialdifferenz in Millivolt ber.	gef.
2·6	0	0	2·6	$3{\cdot}32 \cdot 10^{-9}$		
10^{-1}	~ 0	~ 0	10^{-1}	$1{\cdot}26 \cdot 10^{-10}$		
10^{-2}	~ 0	~ 0	10^{-2}	$1{\cdot}26 \cdot 10^{-11}$	29	28
10^{-3}	$0{\cdot}008 \cdot 10^{-3}$	$+0{\cdot}008$	$1{\cdot}008 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}27 \cdot 10^{-12}$	29	29
10^{-4}	$0{\cdot}56 \cdot 10^{-4}$	$+0{\cdot}56$	$1{\cdot}56 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}97 \cdot 10^{-13}$	23	19
10^{-5}	$8{\cdot}81 \cdot 10^{-5}$	8·81	$9{\cdot}81 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}24 \cdot 10^{-13}$	6·4	6
0	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	∞	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}17 \cdot 10^{-13}$		

Die genügende Reinheit der Bodenkörper ergab sich aus der Tatsache, dass die Potentiale von den absoluten Mengen wie von dem Verhältnis der beiden Bodenkörper unabhängig waren und eine ausserordentlich gute Reproduzierbarkeit aufwiesen.

Zur Erhöhung der Leitfähigkeit, besonders bei der verdünnten $Ca(NO_3)_2$-Lösung, wurde ein indifferenter Elektrolyt zugesetzt: Natriumnitrat, und geprüft, ob ein Einfluss durch Zusatz von $NaNO_3$ in verschiedener Konzentration bestand.

Es ergab sich für

$Hg \mid Hg$ ox. $- Ca$ ox. $- H_2O$ $NaNO_3$ ges. $\mid KCl - Hg_2Cl_2 \mid Hg$ $\pi = 0{\cdot}2563$
$n = 1$

$Hg \mid Hg$ ox. $- Ca$ ox. $- {}^1/_{100}$ mol. $NaNO_3 \mid NaNO_3$ ges. $\mid KCl - Hg_2Cl_2 \mid Hg$ $\pi = 0{\cdot}2566$
$n = 1$

$Hg \mid Hg$ ox. $- Ca$ ox. $- {}^1/_{10}$ mol. $NaNO_3 \mid NaNO_3$ ges. $\mid KCl - Hg_2Cl_2 \mid Hg$ $\pi = 0{\cdot}2690$
$n = 1$

$Hg \mid Hg$ ox. $- Ca$ ox. $- 1$ mol. $NaNO_3 \mid NaNO_3$ ges. $\mid KCl - Hg_2Cl_2 \mid Hg$ $\pi = 0{\cdot}2814$
$n = 1$

Damit war eine beträchtliche Wirkung des Zusatzes bei höheren Konzentrationen als ${}^1/_{100}$ mol. bewiesen, und zwar änderten sich die Werte im Sinne einer Konzentrationserhöhung der Quecksilberionen.

Es wurde nun zuerst von Calciumnitratlösungen eine Verdünnungsreihe von ${}^1/_{10}$ mol. bis ${}^1/_{10\,000}$ mol. pro Liter gemessen, die zugleich an Natriumnitrat ${}^1/_{100}$ mol. war. Da es uns zunächst nicht auf die Einstellungsgeschwindigkeit, sondern nur auf sicher erreichtes Gleichgewicht ankam, wurde nach 16 Stunden Schütteln die erste Probe entnommen (Reihe I der Messungen), nach 3 Tagen die zweite Probe (Reihe II). Zu jeder Reihe sind die zugehörigen Potentialdifferenzen angegeben. Zur Prüfung auf Reproduzierbarkeit war derselbe Elektrolyt mit anderen Bodenkörpermengen ins Gleichgewicht gebracht und gemessen worden.

Die Werte der Tabelle 9 zeigen, dass die Elektroden nach 16 Stunden fertig eingestellt waren, und dass sie eine sehr gute Konstanz sowie sichere Reproduzierbarkeit auf Bruchteile eines Millivolt ergaben.

Tabelle 9.

${}^1/_{100}$ mol. $NaNO_3$ + $Ca^{\cdot\cdot}$-Konz. Z	I π_1	I Δ_{π_1}	II π_1	II Δ_{π_1}
${}^1/_{10}$ mol. $Ca(NO_3)_2$	$+0{\cdot}3540$		$+0{\cdot}3538$	
		31·7		31·5
${}^1/_{100}$ mol. $Ca(NO_3)_2$	$+0{\cdot}3223$		$+0{\cdot}3223$	
		30·6		30·8
${}^1/_{1000}$ mol. $Ca(NO_3)_2$	$+0{\cdot}2917$		$+0{\cdot}2915$	
		28·2		25·7
${}^1/_{10000}$ mol. $Ca(NO_3)_2$	$+0{\cdot}2643$		$+0{\cdot}2638$	
		8·0		7·2
0	$+0{\cdot}2564$		$+0{\cdot}2566$	

Die Potentialdifferenzen bei den höher konzentrierten Lösungen (von ${}^1/_{100}$ mol. ab) sind auffällig gross, aber die Sicherheit und die Konstanz, mit der die Werte auftreten, beweisen ihre Realität. Zur Prüfung der Frage, ob diese hohen Potentialdifferenzen auch bei Zusatz eines stärker konzentrierten indifferenten Elektrolyten erhalten blieben, wurden die gleichen Konzentrationen der Calciumnitratlösung wie die eben beschriebenen jetzt an Natriumnitrat ${}^1/_{10}$ norm. gemacht und ins Gleichgewicht gebracht.

In Reihe I A der Tabelle 10 stehen die sofort gemessenen Werte, die sich nach einem Zeitraum von 3 Tagen in die unter I B aufgeführten Werte umgewandelt haben. Reihe II bringt die Spannungen, die zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit an Lösungen gemessen wurden, die in anderen Gefässen und mit anderen Bodenkörpern gewonnen wurden. Reihe III gibt die Spannungen bei 25°, während sich die Werte von Reihe I und II wie gewöhnlich auf 18° beziehen.

Tabelle 10.

$^1/_{10}$ mol. $NaNO_3$	I				II		III	
$+ Ca(NO_3)_2$	A		B					
Z	π_2	Δ_{π_2}	π_2	Δ_{π_2}	π_2	Δ_{π_2}	π_2	Δ_{π_2}
$^1/_{10}$ mol.	+ 0·3533	29·0	+ 0·3535	29·2	+ 0·3536	29·4	+ 0·3534	30·8
$^1/_{100}$ mol.	+ 0·3243	29·7	+ 0·3243	29·3	+ 0·3242	29·1	+ 0·3226	29·3
$^1/_{1000}$ mol.	+ 0·2946	21·3	+ 0·2950	21·5	+ 0·2951	22·1	+ 0·2933	22·4
$^1/_{10000}$ mol.	+ 0·2733	4·9	+ 0·2735	4·5	+ 0·2730	4·9	+ 0·2709	4·1
0	+ 0·2684		+ 0·2690		+ 0·0691		+ 0·2668	

Auch für diese Messreihen gilt bezüglich Konstanz und Reproduzierbarkeit dasselbe wie für die in Tabelle 9. Überhaupt war bei den Oxalatelektroden nicht ein einziges Mal ein Schwanken der Spannung zu bemerken.

Interessant ist, dass die Werte bei 25° sich sehr wenig von denen bei 18° unterscheiden, dass also der Temperaturkoeffizient ziemlich klein ist.

Welche Spannungsdifferenzen Δ_π ohne den Salzzusatz zu erwarten wären, kann eine Berechnung mit der auf S. 324 entwickelten Formel beantworten. Das Löslichkeitsprodukt des Mercurooxalats, welches von Behrend nicht genau bestimmt wurde, lässt sich in derselben Weise, wie sie beim Mercurowolframat (siehe oben) geschildert wurde, berechnen und zwar an dem Gleichgewicht bei der Calciumnitratkonzentration $Z = 0$. Nur haben wir zwei Gleichgewichte bei den verschiedenen Nitratzusätzen zur Verfügung, aus denen sich für das Löslichkeitsprodukt des Mercurooxalates verschiedene Werte ergeben müssen.

Aus der Spannung $\pi_2 = 0{\cdot}2688$ berechnet sich (analog der Berechnung des Mercurowolframates) das Löslichkeitsprodukt $L_1 = 0{\cdot}8 \cdot 10^{-13}$, während aus der Spannung $\pi_1 = 0{\cdot}2565$ der Wert $L_1 = 0{\cdot}3 \cdot 10^{-13}$ folgt.

Der folgenden Tabelle 11 ist der Wert π_1 zugrunde gelegt, weil er bei dem geringsten Neutralsalzzusatz gewonnen ist und deswegen am ehesten der Löslichkeit in reinem Wasser entspricht. Die Konzentrationsverhältnisse sind wie bei den anderen Elektroden nach der S. 324 entwickelten Formel berechnet.

Tabelle 11. L_1: $[Hg_2^{\cdot\cdot}]\,[\text{Oxalat}] = 0{\cdot}3 \cdot 10^{-13}$.
L_2: $[Ca^{\cdot\cdot}]\,[\text{Oxalat}] = 1{\cdot}78 \cdot 10^{-9}$ (loc. cit.).

Z	c	$\frac{c}{Z}$	K_2	K_1	Nach der aus dem M.W.G. entwickelten Formel berechnet Δ_π in Millivolt
10^{-1}	$-1{\cdot}68 \cdot 10^{-6}$	$-1{\cdot}68 \cdot 10^{-5}$	10^{-1}	$1{\cdot}68 \cdot 10^{-6}$	
$1{\cdot}03 \cdot 10^{-2}$	0	0	$1{\cdot}03 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}73 \cdot 10^{-7}$	29
10^{-2}	~ 0	~ 0	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}68 \cdot 10^{-7}$	
10^{-3}	$+0{\cdot}002 \cdot 10^{-3}$	$+0{\cdot}002$	$1{\cdot}002 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}68 \cdot 10^{-8}$	29
10^{-4}	$+0{\cdot}16 \cdot 10^{-4}$	$+0{\cdot}16$	$1{\cdot}16 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}95 \cdot 10^{-9}$	28
10^{-5}	$+3{\cdot}77 \cdot 10^{-5}$	$+3{\cdot}77$	$4{\cdot}77 \cdot 10^{-5}$	$0{\cdot}80 \cdot 10^{-9}$	11
0	$+4{\cdot}22 \cdot 10^{-5}$	∞	$4{\cdot}22 \cdot 10^{-5}$	$0{\cdot}71 \cdot 10^{-9}$	

Nach dieser Tabelle ist also die Calciumionenkonzentration, bei der der Fehler statt des negativen Wertes einen positiven annimmt, ziemlich hoch, in der Grössenordnung von 10^{-2}. In der Kurve, Fig. 3,

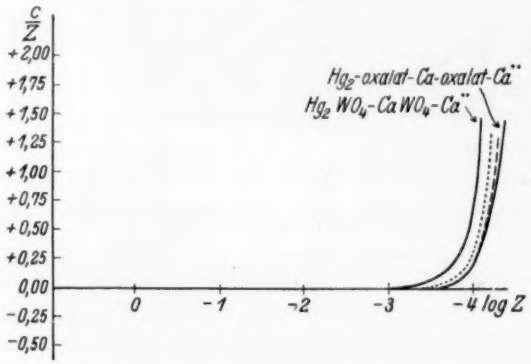


Fig. 3.

sind die Werte aus Tabelle 11 in der ausgezeichneten Kurve graphisch dargestellt. Es zeigt sich, dass bei dieser Elektrodenkombination der Fehler für ein grosses Intervall auch im positiven Gebiet sehr klein ist, und dass die Kurve so langsam ansteigt, dass Calciumionenkonzentrationen unter 10^{-3} noch gemessen werden können. Aus der rechnerisch bestimmten Quecksilberionenkonzentration K_1 lässt sich durch Einsetzen in die Nernstsche Formel der zugehörige Potentialsprung errechnen, wie er neben der K_1-Reihe in der Tabelle 11 angegeben ist. Die Spannungsdifferenzen Δ_π sind übrigens die gleichen, unabhängig davon, ob L_1 aus π_1 oder π_2 bestimmt wurde.

Tabelle 12 erlaubt an den nebeneinander gestellten, aus den einzelnen Messungen als arithmetisches Mittel sich ergebenden Span-

Tabelle 12.

Calciumnitrat-konzentration Z	π_1 bei Zusatz von $^1/_{100}$ $NaNO_3$		π_2 bei Zusatz von $^1/_{10}$ $NaNO_3$		Nach dem M.W.G. ber.
	π_1	Δ_{π_1}	π_2	Δ_{π_2}	Δ_π
$^1/_{10}$	0·3538		0·3535		
		31·3		29·2	29
$^1/_{100}$	0·3225		0·3243		
		30·6		29·4	29
$^1/_{1000}$	0·2919		0·2949		
		27·8		21·6	28
$^1/_{10000}$	0·2641		0·2733		
		7·6		4·5	11
0	0·2562		0·2688		

mungen π_1 und π_2 und den Spannungsdifferenzen Δ_{π_1} und Δ_{π_2} in Millivolt einen Vergleich zwischen den Ergebnissen bei dem Zusatz von $^1/_{100}$ und $^1/_{10}$ norm. Natriumnitrat.

Daraus ergeben sich folgende Feststellungen:

1. Die Werte π_1 und π_2 sind für $^1/_{10}$ mol. Calciumnitrat die gleichen; je geringer die Calciumkonzentration, um so bedeutender ist der Unterschied in den beiden Reihen.

2. Die Spannungsdifferenzen Δ_{π_1} sind stets grösser als Δ_{π_2}.

3. Die Spannung π_2 bei einer Calciumkonzentration $Z = 0$ ist um 12 mVolt höher als die Spannung π_1.

4. Die beiden ersten Δ_{π_2}-Werte und der dritte Δ_{π_1}-Wert stimmen mit den berechneten sehr gut überein. Die ersten beiden Δ_{π_1}-Werte sind um 1 bis 2 mVolt zu hoch, der dritte Δ_{π_2}-Wert ist um 6 mVolt zu niedrig.

Der grösseren Differenz der Δ_{π_1}- und Δ_{π_2}-Werte zwischen $Z = 10^{-4}$ und $Z = 0$ ist deswegen keine Bedeutung zuzuschreiben, weil die Fehlerkurve in diesem Gebiete sehr steil ansteigt und die der Berechnung zugrunde gelegten Löslichkeitsprodukte nicht so genau bekannt sind.

Umgekehrt lässt sich unter der Annahme, dass in dem Konzentrationsgebiet von $Z = 10^{-1}$ bis $Z = 10^{-3}$ die Konzentration der Calciumionen gleich der Calciumnitratkonzentration ist, aus den experimentell ermittelten Spannungsdifferenzen Δ_{π_1} und Δ_{π_2} ein Schluss auf den tatsächlich vorliegenden Fehler $\frac{c}{Z}$ machen. Die auf diese Weise sich experimentell ergebende Fehlerkurve ist für die Messungen bei $^1/_{100}$ mol. $NaNO_3$-Zusatz (Δ_{π_1}) gestrichelt, für die Ergebnisse bei $^1/_{10}$ mol. $NaNO_3$-Zusatz (Δ_{π_2}) punktiert in Kurve, Fig. 3, eingezeichnet.

Die Spannungsänderungen bei Zusatz des indifferenten Salzes erklären sich durch die Änderung der Aktivitäten. Wegen der Einzelheiten sei auf die Dissertation verwiesen.

Das Experiment hat also die Erwartung bestätigt, dass die aus dem Massenwirkungsgesetz entwickelte Gleichgewichtsformel die Verhältnisse in verdünnten Lösungen gut wiedergibt. Dagegen gilt der Ausdruck bei konzentrierteren Lösungen, weil er die Aktivitätserscheinungen nicht berücksichtigt, zwar der Grössenordnung nach, aber nicht mehr streng.

Aus diesen Gründen müssen bezüglich der Verwendung von Elektroden dritter Art die nach der Gleichgewichtsformel aufgestellten Forderungen dahin erweitert werden, dass eine Abhängigkeit der Potentiale vom Zusatz der Untersuchungslösung nur dann in dem berechneten Masse besteht, wenn durch diesen Elektrolyten oder ein anderes indifferentes Salz keine Aktivitätsänderung hervorgerufen wird. Sollen trotzdem derartige Lösungen verglichen werden, ist es ratsamer, sie gemeinsam mit soviel Neutralsalz zu versetzen, dass der Zusatz des zu untersuchenden Salzes nicht viel dagegen ausmacht. Für jeden Fall ist es angebracht, sich eine empirische Kurve für das zu untersuchende Konzentrationsgebiet aufzustellen.

III. Elektroden dritter Art zur Messung von $Ca^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen in chloridhaltigen Lösungen.

Die Kenntnis der Calciumionenkonzentrationen hat in biologischen Flüssigkeiten, insbesondere im Blutserum, ein besonderes Interesse. Ihrer Ermittlung stehen jedoch wegen des im Vergleich zum Calcium hohen Chloridgehaltes ausserordentliche Schwierigkeiten entgegen.

Das in chlorfreien Lösungen sich so sicher einstellende Oxalatsystem ist nicht brauchbar, denn das gelöste Mercurosalz bildet trotz seiner geringen Konzentration mit dem Chlorid Kalomel. Das Löslichkeitsprodukt des Kalomels in der Grössenordnung von 10^{-18} ist mit dem Produkt auch der geringst möglichen Mercuroionenkonzentration 10^{-9} und der Chlorionenkonzentration 10^{-1} bei weitem überschritten.

Der Versuch bestätigte die Erwartung. Eine chloridhaltige Calciumsalzlösung ergibt keine Abhängigkeit von der Calciumionenkonzentration, vielmehr ist das Potential nur noch durch den Gehalt an Chlorionen bestimmt.

Das Quecksilber scheidet also wegen der Schwerlöslichkeit des Kalomels für die Verwendbarkeit als erster Bodenkörper aus, da kaum Aussicht besteht, ein geeigneteres Salz mit solch geringer Löslichkeit zu finden.

Die Salze des Cadmiums schienen wegen der Löslichkeit des Chlorids mehr Erfolg zu versprechen, aber sowohl das Cadmiumoxalat wie das Wolframat erwiesen sich als zu löslich.

Schwerer löslich als die Oxalate und Wolframate sind die Schwermetallsalze der höheren Fettsäuren, insbesondere die Stearate. Da auch das Calciumsalz genügend schwerlöslich ist, wurde das Quecksilber- und das Cadmiumstearat aus den Nitraten und Natriumstearat dargestellt, gereinigt und getrocknet. Das Mercurostearat ist ein gelbes, das Cadmiumstearat ein weisses Pulver.

Während Handversuche ergaben, dass auch hier das Quecksilber unter Kalomelbildung ausfiel, war nach der Gleichgewichtseinstellung von Cadmium- und Calciumstearat mit Calciumchloridlösungen keine Verminderung der Calciumkonzentration oder eine sonstige Veränderung der Salze zu bemerken; die gegen Cadmium ausgetauschte Calciummenge betrug weniger als 1% der Calciumkonzentration. Jedoch zeigte sich bei der Messung der elektromotorischen Kräfte, dass unabhängig davon, ob mit Cadmiummetall blank, amalgamiert oder mit verschieden konzentriertem Cadmiumamalgam gemessen wurde, sich keine konzentrationsabhängigen Potentiale einstellten. Dieselbe Tatsache ist von A. L. McAulay und E. C. R. Spooner[1]) festgestellt worden.

Somit ist es vorläufig nicht möglich, in chloridhaltigen Lösungen mit Hilfe der Elektroden dritter Art Calciumionenkonzentrationen zu messen.

Zusammenfassung.

1. Für die Elektroden dritter Art wird eine Formel abgeleitet, die für jede Kombination von zusammengehörigen Bodenkörpern mit dem entsprechenden Elektrolyten die eintretenden Umsetzungen und die dadurch entstehenden Konzentrationsänderungen zu berechnen erlaubt.

2. An der Elektrodenkombination

$$Zn\text{-Oxalat}—Ca\text{-Oxalat}—Ca^{\cdot\cdot}$$

wird bewiesen, dass zur Einstellung der Gleichgewichte eine lange Zeit erforderlich ist, und dass die endgültig erfolgten Umsetzungen quantitativ den theoretisch vorausgesagten entsprechen.

---

[1]) A. L. McAulay und E. C. R. Spooner, Chem. Zbl. **1**, 740. 1933. Vgl. auch A. Schmid, P. Vögele und W. Winkelmann, Chem. Zbl. **1**, 3686. 1933.

3. Von den Salzen Calciumwolframat, Mercurowolframat und Mercurooxalat werden Löslichkeitsbestimmungen gemacht und mit deren Hilfe die Gleichgewichte errechnet.

4. Die Elektroden

$$Hg \mid Hg_2WO_4 - CaWO_4 - Ca^{\cdot\cdot}$$

und

$$Hg \mid Hg_2\text{-Oxalat} - Ca\text{-Oxalat} - Ca^{\cdot\cdot}$$

werden gemessen und ihr Verhalten diskutiert. Die Elektrode $Hg \mid Hg_2$-Oxalat—Ca-Oxalat—$Ca^{\cdot\cdot}$ erweist sich als sehr gut brauchbar.

5. In chloridhaltigen Lösungen sind mercurosalzhaltige Elektrodenkombinationen nicht brauchbar, weil sich, wie aus den berechneten Umsetzungen vorauszusagen war, Kalomel bildet, und damit das Untersuchungskation ausfällt.

6. Die Kombination Cadmium | Cadmiumstearat—Calciumstearat —$Ca^{\cdot\cdot}$ genügt zwar in seinen Umsetzungen und in seinem Verhalten gegenüber Chloriden den Anforderungen, die für ihre Brauchbarkeit zur Bestimmung von $Ca^{\cdot\cdot}$ in chloridhaltigen Lösungen zu stellen sind. Jedoch erlauben die zu geringen Cadmiumionenkonzentrationen nicht ihre Ermittelung mit Hilfe der Messung von EK.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei auch an dieser Stelle für die freundlichst gewährte Unterstützung bestens gedankt.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Leipzig.

Glimmlichtelektrolyse. IV.[1])

Von

Alfons Klemenc und Hans F. Hohn.

(Eingegangen am 18. 7. 33.)

An einigen Elektrolyten wird der fundamentale Unterschied erkannt, der zwischen der Glimmlichtelektrolyse und der gewöhnlichen Elektrolyse besteht. In letzterer kommt der Elektrodenwand gleich weite Bedeutung zu, wonach allgemeine Andeutungen über den Mechanismus der Elektrodenvorgänge sich gewinnen lassen. An Chlorsäure und Perchlorsäure sind Reduktionen mit wesentlich besserer Stromausbeute als bei der Wandelektrolyse, sowohl an der Anode wie an der Kathode, durchführbar.

Die Ergebnisse, welche in den vorhergehenden Mitteilungen enthalten sind, betreffen einmal die Frage, inwieweit ein elektrochemischer Vorgang von der Natur der Elektrode, an der er abläuft, abhängen wird, weiter ist in denselben die Erkenntnis enthalten, dass die Glimmlichtelektrolyse sich von der gewöhnlichen Elektrolyse, die wir als Wandelektrolyse bezeichnen wollen, weitgehend unterscheiden wird. Letzteres gibt allerdings Veranlassung dazu, nachzudenken, ob nicht die Schlüsse, welche für die Elektrodennatur gewonnen worden sind, dadurch vorsichtiger zu fassen sein werden. Man wird nämlich durch dieses Resultat allein schon dazu genötigt, allgemein abzuleiten, dass der festen Elektrode bei der Wandelektrolyse eine besondere allgemeine Wirkung zukommen muss. An dem ist kein Zweifel mehr vorhanden, Kern des gesamten Problems ist jedoch, zu sehen, wie ein elektrochemischer Vorgang in einem bestimmten System (n sind die Anzahl der in Reaktion tretenden Molekel)

$$n_1 A + n_2 E \rightarrow c$$
$$n_2 A + n_2 E \rightarrow c'$$

c, c' oder andere Produkte an der Elektrode in Abhängigkeit von deren Natur liefert. Überschwefelsäure z. B. entsteht bei der Glimmlichtelektrolyse sowohl an der Anode wie an der Kathode, bei der Wandelektrolyse nur an der Anode. Es kann demnach die Überschwefelsäure auf elektrochemischen Reaktionswegen in der Lösung entstehen, welche die angenommene Bildung derselben bei der Wand-

[1]) I.: F. Haber und A. Klemenc, Z. Elektrochem. **20**, 485. 1914. II. A. Klemenc, Z. physikal. Ch. (Cohen-Festband) **130**, 378. 1927. III.: A. Klemenc und H. Hohn, Z. physikal. Ch. (A) **154**, 385. 1931. Z. Elektrochem. **37**, 742. 1931.

elektrolyse mit vollem Recht in Frage stellen. Wird dadurch die Art des Reaktionspartners z. B. E unsicher, so wird es auch der Schluss für den funktionellen Anteil der Elektrode.

Jedenfalls vermehrt sich durch diese Art von Elektrolyse, die Zahl der möglichen Anwendungen von elektrischer Energie auf chemische Prozesse.

Bisher sind eingehender (in II. und III.) nur die elektrochemischen Vorgänge bei der Glimmlichtelektrolyse studiert worden, in welchen die Kathode im Gasraume sich befand, also ein System, in welchem über dem Elektrolyten der Anodenfall steht. Wesentlich stärkere Einwirkung ist für die Anordnung zu erwarten, wenn die Anode im Gasraum sich befindet (I.) da die Energiekonzentrierung im Kathodenfall höher ist. Den hier verlaufenden chemischen Vorgängen an einigen Lösungen sind vorliegende Zeilen gewidmet.

Aus den Vergleichen der erhaltenen chemischen Wirkungen in beiden Anordnungen lässt sich an den bisher untersuchten Systemen mit Schwefelsäure, Chlorsäure und einigen Metallsalzen unzweifelhaft erkennen, dass ein prinzipieller Unterschied zwischen Anode und Kathode in der Glimmlichtelektrolyse nicht besteht. Es sind demnach qualitativ die Produkte der Glimmlichtelektrolyse unabhängig von der Polung der im Gasraum befindlichen Elektrode, nur abhängig von der Natur des Elektrolyten. Folglich ist an der Flüssigkeitselektrode[1]) gleichzeitig das Bestehen eines Oxydations- und Reduktionsvorganges notwendig.

Das Glimmlicht kennzeichnet der Anoden- bzw. Kathodenfall, in welchem die Energieverhältnisse stark voneinander verschieden sind und zwar ist bekanntlich die zur Verfügung stehende Energie im Kathodenfall wesentlich grösser als im Anodenfall.

Ganz entsprechend findet man experimentell die Stromausbeute immer dann grösser, wenn über dem Elektrolyten der Kathodenfall steht.

Eine auffallende Erscheinung der Glimmlichtelektrolyse ist ferner, dass in Fällen „typischer" Oxydationen oder Reduktionen, in denen also eine Vermehrung bzw. Verminderung des Sauerstoffgehaltes des Elektrolyten eintritt, seinem p_H-Wert massgebender Einfluss auf die Stromausbeute zukommt.

---

[1]) Unter Flüssigkeitselektrode soll die Stelle der Elektrolytlösung verstanden werden, an welcher der Glimmfleck aufzusitzen scheint — dies ist die „elektrodenlose" Elektrode.

Sowohl die Oxydationen als auch die Reduktionen können sich in einem Ausmasse bilden, welches das FARADAY-Äquivalent übersteigt. Daraus muss man schliessen, dass die beobachteten Elektrodenreaktionen, mindestens soweit sie dies tun, durch elektrisch neutrale Teile hervorgerufen werden. Ob sie für das ganze übersteigende Ausmass heranzuziehen sind, ist natürlich nicht ohne weiteres zu entscheiden.

Woher kommen diese Neutralteile? Das Nächstliegende ist dafür den Gasraum, oder richtiger den Teil desselben, in welchem der Glimmfleck[1]) steht, verantwortlich zu machen. In Wasserdampfatmosphäre wird unter der Einwirkung des Glimmlichtes der Vorgang (apolarer Vorgang)

$$H_2O = H + OH \qquad 5{\cdot}05 \text{ Volt}^2) \qquad \Delta H = 116 \text{ cal}$$

eintreten[3]). Diese Teile erfahren freilich unter den entsprechend starken Potentialen (die Klemmenspannung ist unter den experimentellen Bedingungen 500 Volt), Ionisation, derzufolge neben den überwiegenden H_2O^+-Ionen auch H^+, OH^+, und in untergeordneten Mengen noch andere Ionenarten sich ausbilden[4]). Negative Ionen indessen kommen selten vor[5]).

Man findet bei der Perchlorsäure z. B., dass etwa das 3fache des FARADAY-Äquivalentes reduziert wird. Es muss demnach zwei Drittel der Reduktion durch Neutralteile, sagen wir H und OH besorgt werden, die zur Lösung aus dem Gasraum gelangt sind. Hier sind die notwendigen Bedingungen dazu vorhanden:

Es muss nämlich die Zahl dieser „aktiven Molekelarten", welche in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit der Elektrolytlösung treffen mindestens gleich sein

---

[1]) Der Glimmfleck steht nicht unmittelbar auf der Elektrolytlösung. Dies kann man sehr scharf erkennen, denn bei einer seitlichen Beobachtung der Flüssigkeitsoberfläche, von unten, ist die Stelle an der der Glimmfleck aufzusitzen scheint, stets dunkel und von der übrigen Fläche durch nichts verschieden. [2]) Nach H. SENFTLEBEN und O. RIECHEMEIER, Physikal. Z. **34**, 228. 1933. [3]) Im Wasserdampf bei Glimmentladungen finden dies: W. WATSON, Astrophys. J. **60**, 145. 1924. E. G. LINDER, Physic. Rev. **38**, 679. 1931. In Elektronenstossversuchen: H. A. BARTON und I. H. BARTLETT, Physic. Rev. **31**, 822. 1928. H. D. SMYTH und D. W. MUELLER, Physic. Rev. **43**, 116. 1933. [4]) Siehe besonders D. H. SMYTH, loc. cit. [5]) D. H. SMYTH, loc. cit. und LOZIER, Physic. Rev. **36**, 1417. 1930; ferner III, S. 393. Die Andeutungen in diesem Abschnitt stammen aus Arbeiten wesentlich niedriger H_2O-Drucken. Doch scheint auch bei grösseren Drucken, in unserem Fall also 10 bis 15 mm Hg, die Sache nicht anders zu sein. A. K. BEWER und J. W. WESTHAVER, J. physical Chem. **34**, 2343. 1932.

der Zahl der in der Lösung über das FARADAY-Äquivalent reduzierter Perchlorsäuremolekeln. Man findet überschlagsmässig (0·1 A Stromstärke), dass ein Druck von $6 \cdot 10^{-4}$ mm *Hg* an *H* und *OH* im Gasraum genügen müsste, um die beobachtete Reduktionswirkung hervorzurufen. Nachdem in der Zone des Glimmfleckes ein H_2-Druck von etwa 7 mm *Hg* anzunehmen sein wird, wäre ein Gehalt von 0·01% atomaren Wasserstoff, die oberste Grenze — demnach Zahlen, welche durchaus plausibel erscheinen. Nur die Ausdehnung des Glimmfleckes (etwa 2 cm^2) über der Lösung kommt für die Oberfläche derselben in Betracht.

Neben diesem stationär in der Wasserdampfatmosphäre des Glimmfleckes, dem wir eine räumliche Ausdehnung zuzuschreiben haben, sich ausbildenden Zustandes, kommt noch ein „Bewegungszustand" elektrisch geladener Teile dazu, der für das Bestehen der Glimmentladung, also für die Stromleitung notwendig ist. Der Ladungsausgleich an der Phasengrenze Flüssigkeit—Gas (polarer Vorgang) dürfte ein besonderes Interesse beanspruchen, weil hier ein Übertritt von Ionen aus der Gasphase in den Elektrolyten möglich wäre[1]). Endgültiges kann darüber noch nichts gesagt werden. Wir haben jedenfalls versucht (III.), dem physikalischen Ladungsausgleich an der genannten Phasengrenze, sekundär chemische Vorgänge zuzuordnen.

Die Heranziehung der aus dem Gasraum stammenden Bestandteile, Wasserstoffatome und Hydroxyl, wären geeignet, gleichzeitigen Verlauf von Oxydation und Reduktion an der Flüssigkeitselektrode zu erklären, doch mangelt es hier noch an Durchsichtigkeit. Schwefelsäure wird an der Flüssigkeitsanode oxydiert, Perchlorsäure nur reduziert. Bei einer Mischung dieser beiden Elektrolyte beobachtet man, dass zwar noch die Reduktion der Perchlorsäure mit gleicher Stromausbeute vor sich geht, wie im reinen Zustande, von der Schwefelsäure indessen weniger oxydiert wird. Eine Gleichgewichtseinstellung entsprechend der Reaktion (S. 345) wird demnach kaum vorliegen, denn es wäre fürs erste unter diesen Bedingungen eine Steigerung der Stromausbeute nach beiden Richtungen zu erwarten.

Ob die Erscheinungen der Glimmlichtelektrolyse photochemisch oder so zu verstehen sein werden, wie wir es in diesen Zeilen angedeutet haben, muss in jeder Hinsicht noch offen gelassen werden.

Versucht man die Vorgänge bei der gewöhnlichen und bei der Glimmlichtelektrolyse, soweit bisher untersucht, einheitlich aufzu-

[1]) Aus einer Elektrolytlösung können mit Gasen Ionen austreten — „Ionenwolke" — von TOWNSEND, Phil. Mag. 45, 127, 469. 1898.

bauen, so gelangt man immer wieder zu dem Ergebnis, wie grundlegend die feste Elektrode — die Wand — in den an ihr sich vollziehenden chemischen Vorgang eingreift, wobei es so aussieht, als ob die Natur der Elektrode erst sekundär zur Geltung käme.

Ist dies, wie es scheint, ein allgemeines Ergebnis für den Ablauf elektrochemischer Elektrodenvorgänge, so bleibt im einzelnen noch eine Fülle von schwierigen Fragen offen, deren Beantwortung weitere Untersuchungen gewidmet sind.

Zur Charakterisierung der chemischen Vorgänge bei der Glimmlichtelektrolyse von wässerigen Lösungen.

a) Allgemeines. Wir haben bei der Elektrolyse im Glimmlicht den polaren Vorgang zu berücksichtigen. Dieser ist durch die Stromarbeit gegeben, welche an der Phasengrenze Elektrolyt—Gas chemische Umsetzungen im Elektrolyten hervorruft.

Der Strom wird coulometrisch im Stromkreise des Glimmlichtes gemessen. Wird keine Veränderung im Elektrolyten hervorgerufen, ausser der Wasserelektrolyse, so ist in der Anordnung Kathode im Gasraum (im Anodenfall), der entweichende Wasserstoff gleich dem, welcher sich aus dem Coulometer ergibt. Ist die Anode im Gasraum (im Kathodenfall), so gilt dasselbe für den Sauerstoff.

Im weiteren muss in der Glimmlichtelektrolyse der apolare Vorgang in Betracht gezogen werden. Dieser Vorgang ist, wie schon die Bezeichnung ausdrückt, immer vorhanden, gleichgültig, welche Polung die im Gas befindliche Elektrode besitzt. Der apolare Vorgang kommt lediglich durch eine Stromarbeit zustande, welche primär chemisch-äquivalente Bestandteile in Freiheit setzt, die dann sekundär im Energiefluss des Glimmlichtstromes die verschiedensten Umsetzungen erleiden, deren unmittelbarer Vorgang, soweit er im Gasraum vor sich geht, das Bestehen der Glimmentladung charakterisiert. Apolare Vorgänge dürften nicht nur im Gasraum, sondern vielleicht auch in der Lösung vorkommen. Ob zwischen beiden eine Abhängigkeit besteht, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden.

b) Analytische Auswertung. Auf die schon in II. angegebenen analytischen Bestimmungen und deren Auswertung, wollen wir nochmals zurückkommen. Man bestimmt die Zusammensetzung der mit der Toepler-Pumpe abgesaugten Gase, analytisch so, dass zuerst in der Dennis-Pipette das Knallgas bestimmt wird, dann erfolgt die Bestimmung des noch vorhandenen Sauerstoffes oder des

Wasserstoffes, in einem mit Kupfer beschickten Röhrchen bzw. im JÄGER-Röhrchen. Als Restgas findet man Stickstoff.

a ist das in der DENNIS-Pipette bestimmte Volumen Knallgas, b' in dem Cu-Röhrchen absorbiertes Volumen Sauerstoff. b in dem CuO-Röhrchen absorbiertes Volumen Wasserstoff. d Volumen Stickstoff. S und W sind Volumina Sauerstoff bzw. Wasserstoff, welche bei analytischer Bestimmung der Lösung nach der Elektrolyse gefunden werden. S' und W', als abgeleitete Werte, sind Volumina Sauerstoff bzw. Wasserstoff in der Gasphase. In der Lösung kann S oder W aus verschiedenen Stoffen bestehen, z. B. sind in der Schwefelsäure nach der Elektrolyse drei Oxydationsprodukte H_2O_2 (s_1), H_2SO_5 (s_2), $H_2S_2O_8$ (s_3), es ist dann $S = s_1 + s_2 + s_3$. In gleicher Weise wäre dies auch für W möglich.

o_c und h_c sind die Volumina Sauerstoff bzw. Wasserstoff, welche durch das Kupfercoulometer angezeigt werden. $h_c = 2o_c$.

Alle Volumina auf 0° C und 760 mm Hg reduziert.

Der Verwertung dieser Zahlen liegen nun die folgenden Beziehungen zugrunde. Es muss sein

$$2\Sigma \text{ apolares Sauerstoff Vol.} = \Sigma \text{ apolares Wasserstoff Vol.} \tag{1}$$

$$\left.\begin{aligned} W &= 2S - W' + 2S' - 2o_c && \text{Anode im Gasraum} \\ W &= 2S - W' + 2S + h_c && \text{Kathode im Gasraum.} \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Zu diesen Gleichungen findet man die entsprechenden Werte aus der Analyse der Produkte der Elektrolyse und den Coulometerwerten.

$$\left.\begin{aligned} &\Sigma \text{ apolares Sauerstoff Vol.} = b' + \frac{a}{3} + S - \frac{d}{4} - o_c = \text{Gesamtsauerstoff Vol.} - o_c \\ &\text{oder} \\ &\Sigma \text{ apolares Wasserstoff Vol.} = b + \frac{2a}{3} + W - h_c = \text{Gesamtwasserstoff Vol.} - h_c. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

$$\left.\begin{aligned} \text{Gesamtwasserstoff} &\equiv W + W' \\ \text{Gesamtsauerstoff} &\equiv S + S'. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Die in der Lösung bestimmten Werte W und S ergeben sich aber in besonderen Fällen auch aus der Gasanalyse selbst, die wir dann mit W_g bzw. S_g bezeichnen. Es muss sein, wenn die Kathode im Gasraum und im Elektrolyten nur Reduktion beobachtet wird,

$$W_g = h_c + 2\left(b' - \frac{d}{4}\right), \tag{5}$$

wenn nur Oxydation vorliegt, ist

$$S_g = \frac{b - h_c}{2} + \frac{d}{4}. \tag{6}$$

Im Falle Anode im Gasraum, ist unter der gleichen Bedingung bzw. nur Reduktion

$$W_g = 2\left(b' - o_c - \frac{d}{4}\right), \tag{7}$$

nur Oxydation

$$S_g = o_c + \frac{b}{2} + \frac{d}{4}. \tag{8}$$

Diese Ausdrücke findet man auch formal aus der Beziehung (1) und (3) mit Berücksichtigung des besonderen Falles z. B. Anode im Gasraum, nur Reduktion, $b = o$, $S = o$, $h_c = o$, gibt formal Gleichung 7.

Tritt Oxydation und Reduktion in der Lösung ein, so sieht man, dass in diesem, wahrscheinlich allgemein vorkommenden Fall, die Zahlen für W_g oder S_g aus der Gasanalyse nicht mehr bestimmt werden können.

Die Stromausbeute in der Lösung wird angegeben in Prozenten der durchgesandten Coulomb, und zwar ist:

$$\% \text{ Reduktion} = \frac{100\,W}{h_c},$$

$$\% \text{ Oxydation} = \frac{100\,S}{o_e}.$$

Sind die Oxydationsprodukte s_1 und s_2 usw. bestimmt worden, so wird ihr Ausmass auch angegeben. Z. B. für das Oxydationsprodukt

$$\% \text{ Oxydationsprodukt} = \frac{100\,s_1}{o_c}.$$

Vom Gesamtwasserstoff, der während der Elektrolyse umgesetzt wird, ist W zur Reduktion verbraucht worden, und dieser Anteil beträgt in Prozenten: $100\,W/W + W'$.

Experimentelles.

Apparatives: Es wird eine Gleichstrom-Hochspannungsanlage benutzt, mit Wechselstrom betrieben, liefert sie mit zwei Ventilröhren in GREINACHER-Schaltung und entsprechenden Kondensatoren maximal 120 mA, Leistung 1200 Watt.

Die Form des Elektrolysiergefässes war prinzipiell die gleiche, wie in II und III beschrieben worden ist. Mannigfache Änderungen, die sich ergeben haben, können hier übergangen werden. Die Gaselektrode bestand meistens aus einem Nickeldraht, der gebildet durch spiralige Windungen, in horizontaler Fläche (1·5 cm Durchmesser) endigte. Eine genauere Angabe über die Dimensionen und das Material der Elektrode in den einzelnen Versuchen erübrigt sich, da die elektrolytischen Vorgänge davon so ziemlich unabhängig sind.

Der analytische Weg zur Bestimmung der Reaktionsprodukte in Lösung und Gasraum war ebenfalls prinzipiell gleich wie bisher geblieben.

1. Verhalten wässeriger Schwefelsäure.

Wie schon hervorgehoben, ist die Glimmlichtelektrolyse dadurch besonders gekennzeichnet, dass qualitativ die Reaktionsprodukte von der Polung unabhängig sind. Das zeigt sich deutlich bei der schon oft beschriebenen Elektrolyse der Schwefelsäure. Es bilden sich sowohl im Anoden- als im Kathodenfall die gleichen Reaktionsprodukte, H_2O_2, H_2SO_5 und $H_2S_2O_8$, ihre quantitative Menge jedoch ist in beiden Fällen stark verschieden. In der folgenden Zusammenstellung geben wir, in untereinander vergleichbaren Versuchsbedingungen, einige Ergebnisse wieder, welche bei den angegebenen Elektrolytkonzentrationen bei etwa 10° C erhalten wurden.

a) Anode im Gasraum.

H_2SO_4	Coulomb	H_2O_2	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$
1/2 norm.	180	15	30	4
1 „	180	39	42	7
1 „	180	22	70	12
1 „	180	24	75	14
1 „	286	46	56	17
2 „	190	30	140	40
4 „	180	30	200	130

b) Kathode im Gasraum.

H_2SO_4	Coulomb	H_2O_2	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$
1/2 norm.	180	1·5	7	sehr wenig
2 „	180	3·5	30	12
4 „	180	2	29	39
36%	(≃200)	3	180	350

Angegeben sind die Werte, % Oxydationsprodukt, sie stellen nur allgemeine Durchschnittswerte dar.

Die etwas allgemeineren Gesichtspunkte, die sich auf Grund zahlreicher Versuche dieser Art ergeben, werden wir in einer besonderen Mitteilung zu besprechen haben.

Es kann hier schon die Bemerkung gemacht werden, dass im Kathodenfall selbstverständlich nicht die angegebenen Oxydationen allein stattfinden. Die Abnahme der Stromausbeute mit der Zeit weist auf eine nachträgliche Reduktion der Oxydationsprodukte hin. Eine 45 % ige Schwefelsäurelösung wird bis zu etwa ein Drittel des FARADAY-Äquivalentes zu Schwefeldioxyd reduziert.

Die Entstehung der Überschwefelsäure bei der Glimmlichtelektrolyse lässt demnach keinen Zweifel offen, dass die oft angenommene

Bildung derselben nach der Gleichung $2\,HSO_4' + 2 \oplus \rightarrow H_2S_2O_8$ nicht richtig sein kann. Ist die Anode im Gasraum, so wäre dieser Vorgang, ganz entsprechend der Wandelektrolyse, noch möglich, ausgeschlossen ist er, wenn die Kathode im Gasraum sich befindet. Dieses Ergebnis spricht vielmehr für die von FOERSTER[1]) angenommene Bildungsweise

$$2\,HSO_4' + O + H_2O = H_2S_2O_8 + 2\,OH'.$$

Die wesentlich grössere Ausbeute im Kathodenfall, gegenüber dem Anodenfall, wäre auf die zu erwartende grössere Konzentration von atomarem Sauerstoff zurückzuführen.

Es sprechen aber wichtige Gründe dafür, auch diesen Reaktionsmechanismus für nicht allein endgültig richtig zu halten.

2. Das Verhalten des Kaliumchlorates bei der Glimmlichtelektrolyse.

a) Kathode im Gasraum. Die Vorgänge, welche sich bei dieser Schaltung in der Lösung abspielen, sind bereits mitgeteilt worden (loc. cit., III). Es wird das Chlorat direkt zu Chlorid reduziert, und zwar ist die Stromausbeute in saurer Lösung wesentlich grösser als im Falle einer neutralen Lösung des Salzes. Ist demnach der wirklich an der Flüssigkeitselektrode eingetretene Vorgang auch derjenige, welcher bei einer Wandelektrolyse an der Kathode zu erwarten ist, und auch tatsächlich eintritt, so besteht doch zwischen den beiden Formen der Elektrolyse quantitativ ein grosser Unterschied.

b) Anode im Gasraum. Unter den Bedingungen dieser Anordnungen wäre eine Oxydation des Chlorates zu erwarten, wenn man die Erfahrungen der Wandelektrolyse berücksichtigt[2]). Es zeigt sich indessen, dass man im Gegenteil bei der Glimmlichtelektrolyse an der Anode eine sehr starke Reduktion bekommt.

Es werden 350 cm³ einer 0·16 mol. $KClO_3$-Lösung bei etwa 18° C elektrolysiert, Anode besteht aus einem Nickeldraht, Durchmesser der Spirale 1 cm, Stromstärke 60 mA.

Bogenlänge cm	Coulomb	o_e	W'	W	S'	$\frac{100\,W}{W'+W}$	% Reduktion
1·5	169	9·8	23·8	88·4	65·9	79	451
3·5	182	10·5	25·8	80·8	63·8	76	385
5·5	175	10·0	33·5	65·2	59·3	66	326
1·5	166	9·6	40·1	61·5	50·8	61	320
1·5	163	9·4	26·1	65·4	55·2	72	346

[1]) F. FOERSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen. Leipzig 1915. [2]) Literatur: F. FOERSTER, loc. cit., S. 781.

Wie man bemerkt, ist demnach die anodische Reduktion des Chlorates sehr bedeutend. Die Zahlen sind in den einzelnen Versuchen nicht gleich. Ursachen dafür können viele angegeben werden, ohne dabei eine davon besonders hervorheben zu können. In den ersten vier Versuchen ist immer dieselbe Chloratlösung verwendet worden, und es ist möglich, dass von der Anodenseite her die geringe Alkalisierung der Lösung eine Veränderung in der Reduktionsgeschwindigkeit zur Folge hatte, so ähnlich wie man dies bei der Glimmlichtelektrolyse an der Flüssigkeitskathode beim gleichen Elektrolyten beobachtet.

Tatsächlich zeigt sich diesbezüglich ein enormer Einfluss der Reduktion, der von dem Säuregehalt der Lösung herrührt.

Elektrolyt: 0·16 mol. Kaliumchloratlösung, Temperatur 18° C.

Lösung	% Reduktion im Anodenfall	% Reduktion im Kathodenfall	Bemerkung
neutral	12	—	am Schluss der Elektrolyse schwach alkalisch
sauer	90	—	
neutral	—	350	am Schluss der Elektrolyse schwach sauer
sauer	—	350	
alkalisch	—	10	

In den Lösungen, sauer oder alkalisch, war die Konzentration der Schwefelsäure bzw. der Kalilauge $^1/_{10}$ norm.

Die Wirkung, welche der Säure- bzw. Alkalihydroxydgehalt auf die Reduktionsgeschwindigkeit ausübt, ist demnach von der Polung qualitativ nicht abhängig.

Doch ist der Einfluss der Säure bzw. der Lauge nur im engen Bereich „um den Neutralpunkt herum" bemerkbar.

Sehr zu beachten ist ferner das Folgende, welches in der letzten Tabelle noch weiter zum Ausdruck kommt. Es ist nicht nur merkwürdig, dass wir bei der Glimmlichtelektrolyse das Kaliumchlorat an der Anode (im Kathodenfall) reduzieren können, sondern auch, dass die anodische Reduktion in saurer Lösung mit einer viermal grösseren Stromausbeute verläuft, als der elektro-chemische Vorgang an der Kathode (Anodenfall), der ja lediglich (Wandelektrolyse betrachtend) nur Reduktion sein sollte. Ist die Lösung alkalisch, so wird ungefähr gleichviel bei der Glimmlichtelektrolyse an der Anode wie an der Kathode reduziert[1]).

[1]) Durch die Reduktion welche also auch über das FARADAY-Äquivalent gehen kann, werden die in III, S. 394 ausgeführten Betrachtungen ergänzt.

Eine Oxydation der Chlorsäure zu Perchlorsäure ist im Glimmlichte nicht zu beobachten. Ihr Gehalt in der Lösung ist unter den angegebenen experimentellen Bedingungen sicher kleiner als 10^{-4} Mol/Liter; dies macht weniger als $^1/_2$% des polar möglichen Wertes aus[1]).

3. Das Verhalten der Perchlorsäure bei der Glimmlichtelektrolyse.

a) Kathode im Gasraum. Die Vorgänge sind loc. cit. III beschrieben. Hier zeigt es sich, dass die Reduktion im Glimmlichte glatt möglich ist, während eine solche bei der Wandelektrolyse unter normalen Bedingungen an der Kathode wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit kaum zu beobachten ist.

b) Anode im Gasraum. Gleich wie bei der Chlorsäure tritt auch hier an der Anode eine Reduktion ein.

Es werden 300 cm³ einer 1 mol. Perchlorsäure bei etwa 18° C elektrolysiert. Anode sowie in 2. beschrieben. Stromstärke 60 mA.

Coulomb	o_c	W'	W	S'	$\frac{100\,W}{W'+W}$	% Reduktion	% Red. titriert
256	14·8	24·4	54·6	54·3	69	185	—
228	13·2	23·1	74·6	48·5	76	180	—
280	16·2	24·5	63·2	60·1	72	195	225

Die Reduktion ist durch quantitative Bestimmung des gebildeten Chlorids durch Titration potentiometrisch gegen eine Silberelektrode in bekannter Weise kontrolliert worden[2]).

In der elektrolysierten Lösung ist, wenn auch wenig, Wasserstoffsuperoxyd nachweisbar, ebenso wie bei der Chlorsäure findet man, dass die kathodische Glimmlichtreduktion viel (etwa zehnmal) geringer ist, als die anodische Reduktion.

Wie schon in III hervorgehoben ist, zeigt die Glimmlichtreduktion von Chlorsäure und Perchlorsäure, ein Vorgang, der an Metallelektroden, nicht, oder mit kleiner Stromausbeute vor sich geht, dass die Metallphasentheorie, welche uns F. Foerster in klassisch schöner Darstellung hinterlassen hat, damit eine wesentliche Ergänzung erfährt. Nachdem die beiden Stoffe auch anodisch reduziert werden können, demnach sogar unter Bedingungen, in denen kein polarer Wasserstoff

[1]) Eine empfindliche Reaktion auf Perchlorat ist Methylenblau, die wir kolorimetrisch verwendet haben. Monnier, Z. anal. Ch. 57, 57. 1918. Krüger und Tschirch, Z. anal. Ch. 85, 171. 1931. [2]) Beeinflussung durch die, in grossem Überschuss vorhandene, Perchlorsäure liegt nicht vor.

entstehen kann[1]), ergibt sich eine höhere Reaktionsfähigkeit für den atomaren Wasserstoff in der Lösung, gegen den in der Metallphase, gelösten. Freilich ist die Flüssigkeitselektrode auch noch eine Elektrode, wenn auch nicht eine feste Wand. Den vielen Zuständen und Änderungen, welche diese Wand erfahren kann, entsprechen in mancher Beziehung solche, bei der Flüssigkeitselektrode in den Konzentrationen bzw. den Änderungen des Elektrolyten. Jene sind oft ganz undurchsichtig, im letzten sind sie weitgehend eindeutig und wählbar.

c) Perchlorsäure + Schwefelsäure. Bei der Glimmlichtelektrolyse wird an der Anode die Schwefelsäure oxydiert und die Perchlorsäure reduziert. Es ist von Interesse zu sehen, was geschieht, wenn eine Mischung beider Elektrolyte elektrolysiert wird. In so einem Fall ist dann an derselben Elektrode Oxydation und Reduktion besonders deutlich zu erwarten. Dieser Fall der allgemein bei der Glimmlichtelektrolyse vorkommen wird, ist bei der gewählten Elektrolytmischung besonders leicht zu erkennen, weil der Reduktionsvorgang am Perchlorat nicht rückgängig gemacht werden kann, wonach also Reduktions- und Oxydationsprodukt (H_2O_2, H_2SO_5, $H_2S_2O_8$) wahrscheinlich untereinander ganz unbeeinflusst während der Elektrolyse bestehen werden.

350 cm³ einer Lösung von 1 mol. Perchlorsäure und 1 norm. Schwefelsäure werden bei 18° C elektrolysiert.

Coulomb	o_2	W'	W	S'	% Reduktion	% Reduktion (titriert)	% Oxydation
273	15·8	19·2	71·8	54·6	—	227	43
287	16·8	—	—	—	235	—	—
227	13·2	22·0	56·4	52·4	225	257	44

% Reduktion titriert, 1 mol. $HClO_4$ 242
% Oxydation 1 norm. H_2SO_4 100
} reine Lösungen.

Man bemerkt, dass zwar die Perchlorsäure bei Gegenwart der Schwefelsäure gleich stark reduziert wird, letztere aber sich bedeutend weniger oxydiert. Diese Effekte werden mit denen verglichen, welche bei gleicher Konzentration reiner Elektrolyte bei gleicher Polung sich ergeben.

Bemerkung: Eine allgemeine Angelegenheit der Glimmlichtelektrolyse ist die Frage, bei welcher Temperatur die elektrochemischen Reaktionen an der Flüssigkeitselektrode sich abspielen.

[1]) Man könnte nämlich noch erwarten, dass der in Bildung begriffene Wasserstoff aus Proton + Elektron Beachtung verdiene.

Die Beantwortung dieser ist deshalb von Bedeutung, weil nur dann die Vergleiche zwischen der Glimmlichtelektrolyse und der Wandelektrolyse einen Wert haben, soweit sie bei vergleichbaren Temperaturen ablaufen. Im Glimmraume über der Lösung, in welchem eine höhere Temperatur herrschen wird, finden die beobachteten chemischen Reaktionen offensichtlich nicht statt. Der grösste Teil der aufgewendeten Energie, etwa 85%, werden für die Verdampfung des Wassers verwendet werden, welches im Vakuum mit den polaren und apolaren Gasen ständig abgesaugt wird[1]). Es ist daher eine Steigerung der Elektrolyttemperatur unmittelbar unter dem Glimmraum (diese Stelle allein kommt überhaupt in Betracht), nur um wenige Grade möglich. Dies ergibt sich auch rein chemisch, wenn man bedenkt, dass bei der Elektrolyse der Schwefelsäure, die auf Temperatursteigerung sehr empfindliche Carosche und Überschwefelsäure entstehen.

4. Verhalten einiger Metallsalze an der Flüssigkeitsanode.

Das Verhalten von Metallsalzlösungen an der Flüssigkeitskathode ist bereits in Abhandlung III beschrieben worden, in der es sich darum handelte zu sehen, ob an der Flüssigkeitskathode die zu erwartende Metallfällung eintritt.

An der Flüssigkeitsanode ist eine Metallfällung nicht zu erwarten und auch nicht zu beobachten. Es zeigt z. B. eine Kupfersulfatlösung keine Fällung. Die Angelegenheit wird jedoch anders, wenn das Metall leicht abscheidbare Oxydhydrate zu bilden imstande ist, wie dies bei Silber- und Mangansalzen der Fall ist.

Mangan. Eine neutrale $MnCl_2$-Lösung (10 g in 1 Liter Lösung) gibt sofort nach dem Einschalten des Bogens eine braune Abscheidung. Die Analyse dieser Fällung lässt erkennen, dass jedenfalls jodabscheidende Manganoxyde sich gebildet haben. Gleich verhält sich $Mn(NO_3)_2$ und auch $Mn(ClO_3)_2$.

Silber: Eine neutrale Silbernitratlösung (10 g in 250 cm³ Lösung) gibt sofort einen schwarzen Niederschlag, der nach der Gasung desselben urteilend, zersetzlich sein wird, er löst sich nach kurzem Stehen wieder auf. Eine Silbersulfatlösung gibt ebenfalls Fällungen, die aus Kaliumjodid Jod frei machen.

[1]) In einer Wasserdampfatmosphäre über Quecksilber als Kathode brennender Glimmbogen gibt 85% der Energie des Kathodenfalles als Wärme an das Quecksilber ab. Günther-Schulze, Z. Physik **23**, 334. 1924. Zu einem gleichen Resultat kommt man, bei prinzipiell anderer Betrachtungsweise und experimenteller Anordnung einer Glimmentladung im Wasserdampf. E. C. Linder, Physic. Rev. **38**, 679. 1931.

Nickel und Kobaltnitrat geben keine Fällungen. Gleich verhalten sich Wismutsalzlösungen.

Blei. Die überaus starke Oxydationswirkung, welche wir im Glimmlichte an der Flüssigkeitsanode beobachten, liess erwarten, dass Blei als Superoxyd leicht abzuscheiden sein wird, gleich wie im Falle der Wandelektrolyse. Merkwürdigerweise aber erfolgt eine Fällung weder in neutraler noch in stark salpetersaurer Lösung. Auch Bleichlorat gibt keine Fällung.

Nach F. FOERSTER[1]) z. B. wäre die leichte Bildung von Bleisuperoxyd oder Mangandioxyd bei der Elektrolyse von Blei- bzw. Mangansalzen an der Anode auf gleiche Ursachen zurückzuführen. Das völlig differente Verhalten dieser Salze bei der Glimmlichtelektrolyse scheint jedoch dafür zu sprechen, dass sich die beiden Metalle gegen elektrolytische Oxydationsvorgänge verschieden verhalten, wonach der Oxydationsmechanismus nicht notwendig in beiden Fällen gleich zu sein braucht.

Chrom. Es werden Chromate nicht zu Perchromaten oxydiert, Chrom(III)chlorid in Lösung zu Chromsäure oxydiert.

Zusammenfassung.

1. Qualitativ sind die Produkte der Glimmlichtelektrolyse unabhängig von der Polung, quantitativ ist die Stromausbeute im Kathodenfall grösser als im Anodenfall.

2. Chlorsäure und Perchlorsäure werden (entsprechend 1.) sowohl an der Anode wie an der Kathode bei der Glimmlichtelektrolyse reduziert, Stromausbeute ist in beiden Fällen wesentlich grösser als bei der gewöhnlichen Elektrolyse, die als Wandelektrolyse bezeichnet wird.

3. Nachdem die Stromausbeute beträchtlich das FARADAY-Äquivalent übersteigt, müssen in den elektrochemischen Vorgängen bei der Glimmlichtelektrolyse neutrale „aktive" Stoffe teilnehmen (z. B. atomarer Wasserstoff) demnach solche, die auch bei der Wandelektrolyse nach der Entladung des Ions vorkommen.

4. Ein Vergleich, der gebildeten Produkte an der Flüssigkeitselektrode und an der Wandelektrode lässt die besondere Bedeutung letzterer erkennen.

[1]) F. FOERSTER, loc. cit., S. 740—741.

Wien, I. Chemisches Laboratorium der Universität (Anorganische Abteilung).

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. XIX[1]).

Über den Abbau der natürlichen Oxydschicht des Eisens beim Rostvorgang.

Von

W. J. Müller und W. Machu.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 7. 33.)

Es wurde gezeigt, dass sich die beim Rosten einer geschützten Elektrode auftretenden freiliegenden Eisenflächen nicht nur indirekt aus der $i_0 t_p$-Kurve feststellen lassen, sondern auch direkt durch das optisch verschiedene Verhalten der Schicht an den freigelegten Stellen und den noch bedeckten Stellen geometrisch ausmessen lassen.

Als Gesetz des Abbaues der Oxydschicht wurde das einfache Expotentialgesetz festgestellt, woraus sich als Masszahl für verschiedene Fälle die Halbwertszeit der Auflösung der Oxydschicht ergibt.

Auf die wichtige Rolle, welche die von ihm als Niederbruch der natürlichen Oxydschicht bezeichnete Erscheinung beim Rostvorgang des Eisens spielt, hat als erster U. R. Evans hingewiesen.

Die aus der Bedeckungstheorie der Passivität sich ergebenden Methoden zur Bestimmung der freiliegenden Fläche eines teilweise bedeckten Metalles haben es ermöglicht, die Freilegung des Eisens beim Rostvorgang, welche dem Niederbruch der Oxydschicht entspricht, quantitativ zu verfolgen. Hierbei ergab sich, dass bei Fernhaltung von Sauerstoff an der Oberfläche des Metalles, die durch Anwendung der geschützten Elektrode praktisch erreicht werden kann, diese Freilegung bis zur vollständigen Entfernung der Oxydschicht geht. Die Geschwindigkeit dieser Freilegung hängt, wie schon früher gezeigt wurde, von der Vorbehandlung des Eisens und besonders auch von der Natur des Elektrolyten ab. Gegen die dort mitgeteilten Messungen der freien Oberfläche lässt sich immerhin noch der Einwand erheben, dass sie nur auf indirektem Wege an Hand von Messungen der Passivierungszeit und Anfangsstromstärke erhalten wurden.

[1]) Zur Theorie der Korrosion I von W. J. Müller, Korrosion und Metallschutz **8**, 253. 1932. Zur Theorie der Korrosion II von W. J. Müller und W. Machu, Korrosion und Metallschutz **9**, 1933, im Druck.

Wir haben nun neuerdings eine Methode gefunden, welche es gestattet, wenigstens in gewissen Fällen die beim Rosten der geschützten Elektrode noch vorhandene Oxydschicht bzw. die von der Oxydschicht befreite Fläche direkt geometrisch auszumessen und damit eine Kontrolle der indirekten Messung zu erhalten, was, wie vorausbemerkt, eine sehr gute Übereinstimmung ergab.

Die Möglichkeit hierzu ergibt sich daraus, dass bei einer auf der 00-Scheibe geschliffenen Elektrode die Oxydschicht durchwegs vom Rand der Elektrode her verschwindet. Durch die anodische Beanspruchung bei Bestimmung der $i_0 t_p$-Kurve werden dann nur diejenigen Teile der Eisenfläche abgetragen, welche von der Oxydschicht befreit waren, wodurch die blank verbliebene Oxydschicht hell auf dem dunkel anodisch korrodierten Grund zurückbleibt.

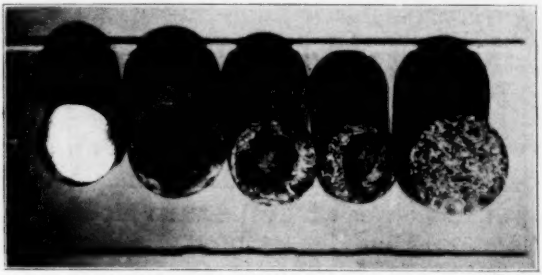


Fig. 1.

Fig. 1 gibt ein Bild einer Reihe von Eisenelektroden aus Elektrolyteisen, welche verschieden lange Zeit bei 20·0° C gerostet haben und nachher zur Bestimmung von Anfangsstromstärke und Passivierungszeit anodisch behandelt wurden. Man sieht aus der Reihenfolge der Photographien von links nach rechts (Vergrösserung 1·85 mal) deutlich, dass die glänzende Fläche in der Mitte der einzelnen Bilder mit steigender Rostdauer immer kleiner wird. Die erste Elektrode am linken Rande entspricht einer nicht gerosteten Eisenoberfläche, die zweite Elektrode ist 5 Minuten, die dritte 10 Minuten und die vierte 30 Minuten lang der Einwirkung einer $^1/_{10}$ norm. Na_2SO_4-Lösung ausgesetzt gewesen. Die Elektrode am rechten Bildrande entspricht einer polierten Eisenelektrode, die 3 Minuten 30 Sekunden lang in $^1/_{10}$ norm. Na_2SO_4-Lösung rosten gelassen wurde.

Die Mikroaufnahmen (Vergrösserung 100mal) der Schicht am Übergang von hell zu dunkel (Fig. 2 bis 3) zeigen deutlich, dass das Verschwinden der natürlichen Oxydschicht nicht ganz gleichmässig vor sich geht, da an manchen Stellen die befreiten Stellen sich in die Oxydschicht einfressen, während an manchen Stellen kleine Oxydschichtinseln stehenbleiben, welche erst später verschwinden. Die unverändert gebliebene natürliche Oxydschicht ist ganz deutlich an den noch vorhandenen Schleifkratzern erkennbar, während an jenen Stellen der Eisenoberfläche, wo diese nach Entfernung der Oxydschicht frei war und demnach bei der anodischen Behandlung angeätzt werden konnte, eine deutliche Korngrenzenätzung sichtbar ist.

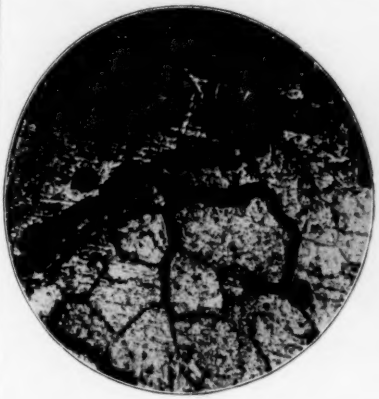


Fig. 2.

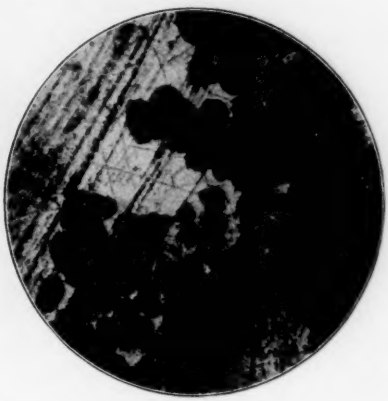


Fig. 3.

In der folgenden Tabelle 1 sind für die abgebildeten Fälle die Anfangsstromstärke i_0, die Passivierungszeit t_p, die daraus berechnete freie Fläche $F_0 - F$ und in der nächsten Spalte die durch direktes

Tabelle 1 (zu Fig. 1).

Rostzeit in Minuten	Anfangsstromstärke i_0/cm² Amp.	Passivierungszeit t_p in Sek.	$F_0 - F$ berechnet aus $t_p = B\left(\frac{i_0}{F_0 - F}\right)^{-n}$	$F_0 - F$ ausgemessen	Anmerkung
0	0·0253	0·087	$1{\cdot}25 \cdot 10^{-3}$	—	00 Scheibe 1 norm. Na_2SO_4
5	0·0485	15·0	$0{\cdot}14 \cdot 1^3$	0·16	00-Scheibe 0·1 Na_2SO_4
10	0·0359	180·0	$0{\cdot}465 \cdot 1^3$	0·42	00-Scheibe 0·1 Na_2SO_4
30	0·0837	170·0	$0{\cdot}822 \cdot 1^3$	0·74	00-Scheibe 0·1 Na_2SO_4

Ausmessen sich ergebende freie Fläche zusammengestellt. Man sieht ohne weiteres, dass die direkt ausgemessenen Flächen mit den nach $t_p = B\left(\frac{i_0}{F_0 - F}\right)^{-n}$ bestimmten Flächen gut übereinstimmen. Dieses Ergebnis kann als direkter Beweis für die Richtigkeit der theoretisch gewonnenen Auswertung betrachtet werden.

Benutzt man als Elektrode eine polierte Elektrode, so haben wir ja schon früher[1]) festgestellt, dass in diesem Fall die Entfernung der Oxydschicht etwa 20mal so schnell erfolgt als bei der auf der 00-Scheibe geschliffenen Elektrode. Die Betrachtung einer solchen Elektrode zeigt, dass hier der Abbau der Oxydschicht nicht in der

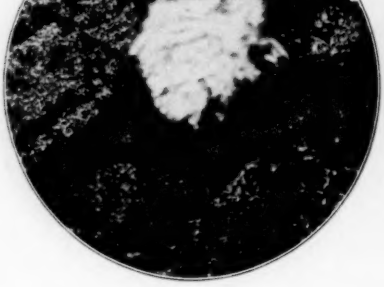


Fig. 4.

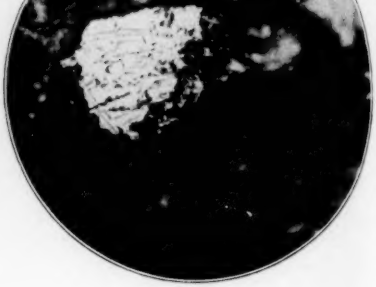


Fig. 5.

gleichen Weise vor sich geht, wie bei der auf der 00-Scheibe geschliffenen. Die Oxydschicht löst sich bei der anodischen Beanspruchung an sehr verschiedenen Stellen der Oxydschicht ab, so dass eine direkte Ausmessung ohne weiteres nicht möglich ist. Die folgenden Mikroaufnahmen Fig. 4 und 5 beweisen aber deutlich, dass man auch hier die stehengebliebenen Reste der natürlichen Oxydschicht von der freien Eisenoberfläche gut unterscheiden kann. Sie zeigen eine solche Oxydschichtinsel bei 400facher Vergrösserung, bei denen im Mikroskop einmal scharf auf den dunkeln, angeätzten Untergrund (Fig. 4) und einmal auf die unverändert gebliebene Oxydschicht (Fig. 5) eingestellt ist.

Bei allen diesen Versuchen wurde die Differenzierung der Schichten durch anodische Abtragung der freien Stellen des Metalles bei der

[1]) loc. cit.

anodischen Passivierung bewirkt. Interessanterweise ergibt sich aber auch ohne jede anodische Einwirkung bei den auf der 00-Scheibe geschliffenen Elektroden eine Unterscheidungsmöglichkeit. Nimmt man die geschützte Elektrode aus dem Elektrolyten heraus und betrachtet sie nach dem Trocknen, so beobachtet man an allen Stellen, wo die Schicht zerstört war, das Auftreten höherer Interferenzfarben, und zwar gelb, rot, blau, sogar bis grau, so dass auch hier allein durch den optischen Unterschied eine Ausmessung der Fläche möglich ist.

Die nächste Fig. 6 zeigt drei Beispiele für diese Erscheinung, die aber zur Ausmessung ebensogut verwendbar ist. Die photographische Wiedergabe wurde mit senkrecht einfallendem Licht vorgenommen. Hierbei zeigen sich auf der Mattscheibe die verschiedenen Interferenzfarben sehr schön, was im Schwarz-Weissbild natürlich nicht so

Fig. 6.

deutlich in Erscheinung tritt. Die drei Elektroden A, B und C wurden nach 10, 35 bzw. 55 Minuten langem Rostenlassen in der geschützten Anordnung in 0·10 norm. Na_2SO_4-Lösung als Elektrolyt herausgenommen und die nach dem Abtrocknen entstehenden Interferenzfarben durch photographische Aufnahme festgehalten. Die dunklen Stellen der Aufnahmen entsprechen Stellen mit Anlauffarben, während die hellen, durch schwarze Pfeile kenntlich gemachten Stellen der noch nicht veränderten, natürlichen Oxydhaut entsprechen.

In der nächsten Kurve (Fig. 7) sind für das Rosten einer geschützten Eisenelektrode in $^1/_{10}$ norm. Na_2SO_4-Lösung die freien Flächen F_0-F als Ordinate und die Rostzeiten t als Abszisse nach allen drei Methoden eingetragen. Die einfachen Kreise entsprechen der Berechnung aus der i_0t_p-Kurve, die einfachen Kreuze entsprechen der Ausmessung der angeätzten Eisenoberfläche von Elektroden, welche anodisch beansprucht waren, und die Kreise mit Kreuz entsprechen der Auswertung von Elektroden, welche lediglich den Unterschied in

der Polarisationsfarbe zeigen. Man sieht, dass alle Werte sehr gut in die durchgelegte Kurve passen, so dass diese Methoden als gleichwertig betrachtet werden können.

Das Auftreten der höheren Polarisationsfarben auf der vorher freigelegten Schicht erklärt sich offenbar so, dass das Eisen an den freigelegten Stellen natürlich eine sehr hohe Aktivität besitzt, und die Bildung der Oxydschicht auf diesen Stellen an der noch etwas feuchten Elektrode beim Zutritt von Sauerstoff offenbar zu einer etwas dickeren Schicht als die Luftschicht ist führt.

Eine starke Stütze erfährt diese Annahme durch folgende Beobachtung: Nimmt man die im angreifenden Medium gerosteten Elektroden aus dem Elektrolyten heraus, so sind im noch feuchten Zustand jene Stellen, die von der natürlichen Oxydschicht befreit sind,

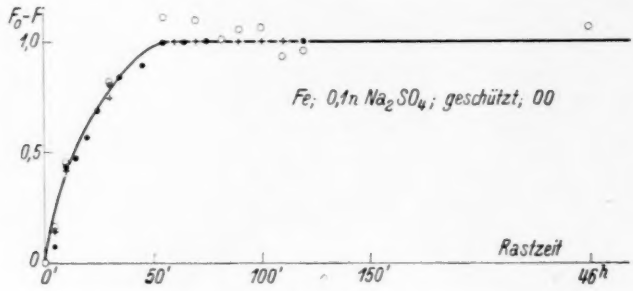


Fig. 7.

noch kaum zu bemerken. Erst wenn die feuchte Elektrode mit einem Tuch abgewischt wird, so dass der Sauerstoff der Luft ungehindert auf die freie Metalloberfläche einwirken kann, treten nach einigen Sekunden die Interferenzfarben sehr deutlich zutage.

Die Regelmässigkeit, mit der die Abtragungserscheinungen eintreten, liess es ohne weiteres wahrscheinlich erscheinen, dass diese Abtragung der natürlichen Oxydschicht nach einem einfachen Gesetz vor sich geht. Die einfachste Annahme, welche man hier machen kann, ist wohl die, dass die Abtragung jeweils proportional der noch vorhandenen, durch die Oxydschicht abgedeckten Fläche F ist. Diese Annahme entspricht der einfachen Differentialgleichung

$$-dF = k \cdot F \cdot dt, \tag{1}$$

welche integriert gibt

$$-\ln F = kt + C. \tag{2}$$

Die Konstante C ergibt sich daraus, dass für die Zeit $t = 0$ die Bedeckung praktisch vollständig gleich F ist, d. h. die Elektrode vollständig mit der natürlichen Oxydhaut bedeckt ist. Die kleinen Abweichungen, die bei einer natürlichen Oxydschicht mit der gesamten Porenfläche von ungefähr 10^{-3} cm²/cm² vorhanden sind, kommen dabei offenbar nicht in Betracht. Durch Einsetzen ergibt sich Gleichung

$$2{\cdot}3 \log \frac{F_0}{F} = kt. \qquad (3)$$

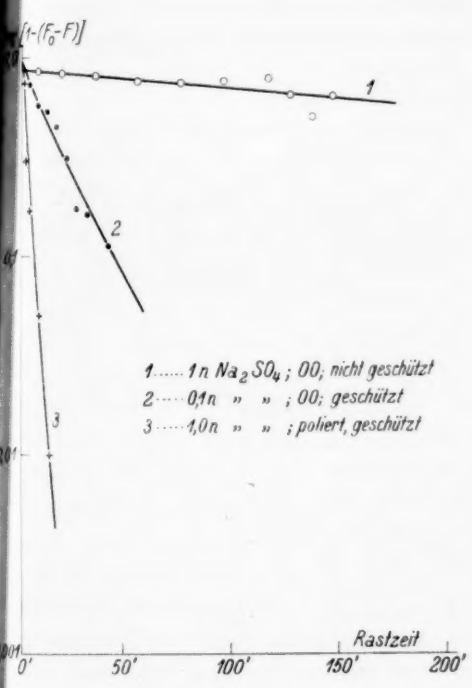


Fig. 8.

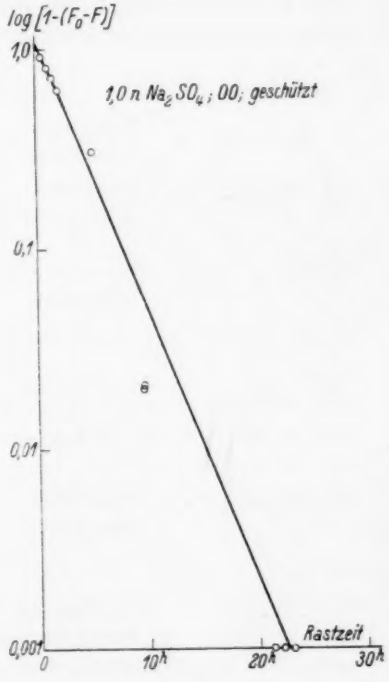


Fig. 9.

Zur Prüfung dieser Gesetzmässigkeit wurden die Zahlen früherer Versuche sowie die Zahlen neuerer Versuche graphisch logarithmisch gegen t aufgetragen, wobei zu bemerken ist, dass in früheren Kurven und Tabellen die freie Fläche $F_0 - F$ angeführt ist, so dass hier die Werte $[1-(F_0-F)]$ zur Auftragung gelangen müssen. Die nachfolgenden Kurven (Fig. 8 und 9) zeigen, dass die Gesetzmässigkeit sowohl für auf der 00-Scheibe geschliffene Elektroden wie auch für polierte Elektroden in verschiedenen Elektrolyten, wie norm. Na_2SO_4-

Lösung und $^1/_{10}$ norm. Na_2SO_4-Lösung gültig ist. Wir erhalten somit aus dem zeitlichen Abfall eine Masszahl für den Abbau der Elektrode, als welche man die für derartige Vorgänge allgemein benutzten Halbwertzeiten, die sich aus der Gleichung (3) als Gleichung

$$T_{1/2} = \frac{-2{\cdot}3 \log 0{\cdot}5}{k} \tag{4}$$

ergeben, bestimmen lassen.

Die Halbwertzeiten für die in den Figuren enthaltenen Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt, um einen Begriff von der Grössenordnung dieser Halbwertzeiten zu geben.

Tabelle 2.

Elektrolyt	Elektroden-anordnung	Vorbehandlung der Elektroden	Konstante k	Halbwertszeit t in Minuten
1 norm. Na_2SO_4	Geschützte Elektrode	Poliert, 24 Stdn. an der Luft gelegen	0·297	2·36
„	Geschützte Elektrode	Auf 00-Scheibe geschliffen, 24 Stdn. an der Luft gelegen	0·00504	137
„	Freihängende Elektrode, nicht geschützt	Auf 00-Scheibe geschliffen, 24 Stdn. an der Luft gelegen	0·00203	203
0·1 norm. Na_2SO_4	Geschützte Anordnung	Auf 00-Scheibe geschliffen, 24 Stdn. an der Luft gelegen	0·0567	12·2
„	Freihängende Elektrode, nicht geschützt	Auf 00-Scheibe geschliffen, 24 Stdn. an der Luft gelegen	0·00335	207

Wien, Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule Wien. Juli 1933.

Über die transversale magneto-optische Anisotropie einiger kolloider Lösungen. II.

Das Eisenoxydsol.

(Zusammenfassender Überblick.)

Von

Wilfried Heller und **Hans Zocher.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 7. 33.)

Es wird gezeigt, dass die bisher ziemlich ungeklärte Kompliziertheit des MAJORANA-Phänomens bei Eisenoxydsolen sich weitgehend in eine Reihe übersichtlicher Gesetzmässigkeiten auflösen lässt. Es wird versucht, die gesamten Erscheinungen umfassend zu deuten.

Das Eisenoxydsol[1]) verdient unter allen bisher untersuchten kolloiddispersen Systemen, die magneto-optisch „aktiv" sind, d. h. magnetische Doppelbrechung und Doppelschwächung ergeben, die weitaus grösste Beachtung. Seine Effekte sind im allgemeinen unverhältnismässig grösser. Dadurch wird es zum geeignetsten Objekt für eingehendere quantitative magneto-physikalische Untersuchungen des noch recht problemreichen MAJORANA-Phänomens an sich. Ferner eröffnet seine hohe Aktivität die Aussicht, die magneto-optische Methode mit Erfolg zur Klärung solcher kolloidphysikalischen Fragen heranzuziehen, deren Beantwortung auf anderem Wege schwerer oder überhaupt nicht möglich erscheint. Hierher gehört z. B. das Problem der Koagulationskinetik formanisotroper Teilchen.

Derartige Untersuchungen mit Hilfe der Eisenoxydsole waren bislang so gut wie unmöglich. Denn die zahlreichen bisherigen Arbeiten förderten in steigendem Masse eine geradezu verwirrende und undurchsichtige Kompliziertheit ihres magneto-optischen Verhaltens zutage und lieferten überdies eine Reihe scheinbar völlig widerspruchsvoller Einzeltatsachen.

[1]) Als Eisenoxydsole werden hier alle Sole bezeichnet, deren Kolloidteilchen dreiwertiges Eisen enthalten, ohne Rücksicht, um welche Verbindung es sich dabei handelt.

Im folgenden soll aus räumlichen Gründen auf die Wiedergabe des sehr umfangreichen experimentellen Materials einer neuerlichen systematischen Untersuchung und eine eingehendere Begründung der gewonnenen Anschauungen verzichtet werden. Ebenso werden zahlreiche Ergebnisse, die vorwiegend kolloidchemisch interessieren, hier keine Erwähnung finden. Wir beschränken uns darauf, einen kurzen Überblick über die hauptsächlichsten Gesetzmässigkeiten zu geben, die nunmehr aufgefunden werden konnten[1]).

I. Die Anisotropie natürlicher Sole.

Im Gegensatz zu allen anderen bisher bekannten aktiven Solen[2]) ist bei Eisenoxydsolen das Vorzeichen der magneto-optischen Effekte weder einheitlich noch im Einzelfalle unveränderlich. Die Doppelbrechung kann positiv oder negativ oder sogar positiv-negativ sein, d. h. sie vermag mit steigender Feldstärke ihr Vorzeichen zu wechseln. Noch weitaus unbefriedigender als das Fehlen einer widerspruchsfreien Erklärung dieser Erscheinungen war, dass es gleichsam eine Frage des Zufalls blieb, welches dieser Vorzeichen die Effekte irgendeines Sols besassen, ja selbst ob ein Sol bekannter Vorgeschichte überhaupt aktiv ist.

Zur Klärung der wichtigsten Fragen verwandten wir nur Sole von übersichtlichem und unkompliziertem Aufbau. Vor allem bedienten wir uns des aus Eisenpentacarbonyl leicht herstellbaren „Carbonylsols", dessen disperse Phase ausschliesslich aus α-$FeOOH$ (Goethit) besteht, sowie einiger α-Fe_2O_3-Sole, die wir aus kolloid zerriebenem rotem Glaskopf oder durch starkes Erhitzen von Eisensalzlösungen gewannen.

Die Erfahrungen, die wir an diesen einfach gebauten Solen machten, wurden dann dazu benutzt, um eine Klärung des MAJORANA-Phänomens auch bei der grossen Zahl auf andere Weise gewonnener Eisenoxydsole herbeizuführen, bei denen man über die Zusammensetzung der dispersen Phase bis jetzt nur mangelhaft unterrichtet ist (etwa GRAHAMsche Sole). Es hat sich derart nunmehr ergeben, dass man vier Typen von Eisenoxydsolen zu unterscheiden hat, sofern man nur den magneto-optisch aktiven Teil der dispersen Phase berücksichtigt: 1. α-Fe_2O_3-Sole, 2. α-$FeOOH$-Sole, 3. Sole mit einem aktiven Körper unbekannter Zusammensetzung, der aus mehreren Gründen

[1]) Eine eingehendere Darstellung folgt demnächst in den Kolloid. Beih.
[2]) Vgl. W. HELLER und H. ZOCHER, Z. physikal. Ch. (A) **164**, 55. 1933.

als ein kolloides basisches Salz anzusehen sein dürfte, 4. Sole, in denen zwei oder drei der vorgenannten Substanzen gleichzeitig vorhanden sind.

α-Fe_2O_3-Sole: *α-Fe_2O_3*-Sole verhalten sich denkbar einfach. Sie besitzen stets und unveränderlich positive Doppelbrechung. Diese unterscheidet sich von den positiven Effekten anderer aktiver Eisenverbindungen, die in natürlichen Solen möglich sind, charakteristisch durch ihren sehr raschen Anstieg bei tiefen und ihre völlige Sättigung bei mittleren Feldern (Fig. 1). *α-Fe_2O_3* tritt nach unseren magneto-optischen Ergebnissen in einem Eisenoxydsol nur dann auf, wenn es in der Hitze dargestellt oder stark erhitzt wurde.

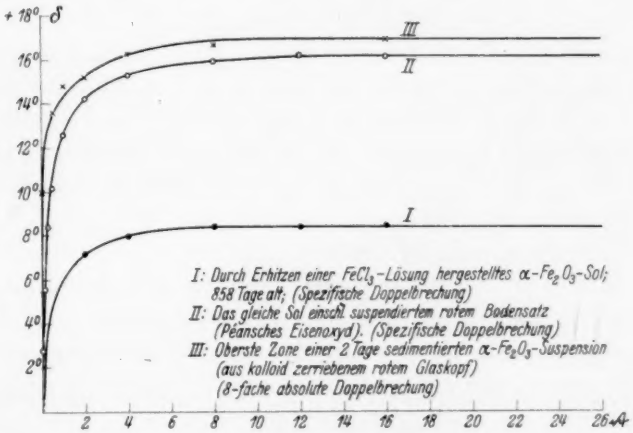


Fig. 1. Die Doppelbrechung von *α-Fe_2O_3*-Solen in Abhängigkeit von der Magneterregung.

α-FeOOH-Sole: Bei *α-FeOOH*-Solen findet man im Gegensatz zu *α-Fe_2O_3*-Solen überraschenderweise alle drei Typen der δ $\mathfrak{H}$-Kurve (des Anstieges der Doppelbrechung δ mit der Feldstärke $\mathfrak{H}$ — in Gauss). So regellos, wie es bisher schien, ist deren Auftreten aber keinesfalls. Zuerst ergeben alle Sole positive Doppelbrechung, die mit der Zeit zunimmt. Später sinkt diese wieder und zwar letzten Endes auf den Wert Null. Dann tritt negative Doppelbrechung auf, womit die letzte Phase der qualitativen Effektänderung erreicht ist. In der Art des Überganges der positiven in die negative Doppelbrechung unterscheiden sich homodisperse Sole charakteristisch von heterodispersen. Homodisperse Sole werden vorübergehend bei allen Feldern

isotrop. Bei heterodispersen Systemen findet sich dagegen als zeitliches Zwischenstadium zwischen rein positiver und rein negativer eine positiv-negative Doppelbrechung. In solchen Solen tritt auch das zeitliche Maximum der positiven Doppelbrechung nicht gleichzeitig bei allen Feldern auf, es wird vielmehr zuerst bei den höchsten erreicht (Fig. 2). Die Geschwindigkeit, mit der ein Sol den Weg von rein positiven zu rein negativen Effekten zurücklegt, sei es über die gleichzeitige Inversion bei allen Feldern, sei es auf dem Umweg des positiv-negativen Kurventyps, ergab sich als um so grösser, je höhere Dispersität es anfangs besass.

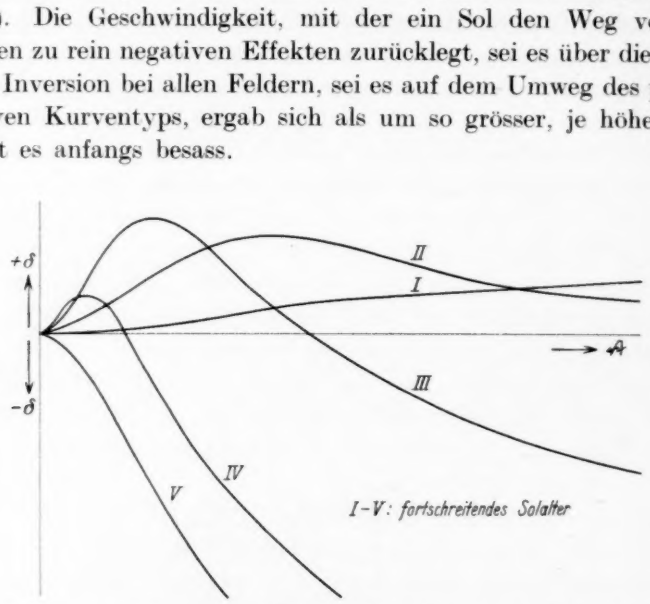


Fig. 2. Änderung der Doppelbrechung von Goethitsolen mit steigendem Solalter. (Schematische Darstellung.)

Eine chemische Umwandlung des Goethit kann nicht die Ursache des Vorzeichenwechsels der Doppelbrechung mit steigendem Solalter sein. Sie wäre nur denkbar in Richtung einer α-Fe_2O_3-Bildung. Das positive Effektvorzeichen bei solchen Solen schliesst diese Möglichkeit aus. Wir möchten die Erscheinungen folgendermassen deuten: Zuerst orientieren sich die Goethitteilchen, die ja bekanntlich formanisotrop sind mit ihrer längsten Achse $\parallel$ zur Feldrichtung (positive Doppelbrechung). Mit fortschreitendem Teilchenwachstum verringert sich die Formanisotropie. Dies führt dazu, dass schliesslich die unveränderliche innere Anisotropie die Einstellung der Partikeln bestimmt. Unter der Voraussetzung, dass die Susceptibilität der Goethitkriställchen in einer Senkrechten zu ihrer längsten Ausdehnung am grössten ist, ergibt sich damit die Notwendigkeit, dass die Teilchen mit der

Zeit aus der Parallel- in die Senkrechtorientierung (negative Doppelbrechung) umklappen. Die Abnahme der Formanisotropie durch das kristalline Teilchenwachstum erfolgt um so langsamer, je grösser die Partikeln von vornherein waren[1]). Deshalb tritt das Umklappen der Teilchen in heterodispersen Solen nicht gleichzeitig, wie in homodispersen, ein. Es hat sich nun ergeben (S. 376ff.), dass grobdisperse Goethitsole mit steigender Feldstärke Effektsättigung erreichen, feindisperse dagegen nicht. Das ist ja auch zu erwarten. Das positiv-negative Zwischenstadium heterodisperser Sole erklärt sich also damit, dass die groben, noch positiv doppelbrechenden Goethitteilchen eine Sättigungskurve ergeben, die feinen bereits senkrecht orientierten dagegen noch nicht. Diese Grundvorstellungen können allerdings bei der Unerforschtheit des magnetischen Verhaltens kolloiddisperser Systeme in mancher Hinsicht zur Zeit nur rein hypothetischen Charakter beanspruchen[2]). Sie haben sich jedoch als einzige aller sonst noch naheliegenden Erklärungen als geeignet erwiesen den gesamten Komplex der weiteren Erscheinungen bei Goethitsolen ebenfalls einheitlich und widerspruchsfrei zu deuten.

Die überwiegende Zahl der nach den gebräuchlichsten Methoden und bei Zimmertemperatur dargestellten Eisenoxydsole enthält nach den magneto-optischen Ergebnissen Goethit.

Sole mit „basischem Salz" als disperser Phase: Das hypothetische basische Salz tritt magneto-optisch besonders in solchen Solen in Erscheinung, die durch langsame Hydrolyse von Eisensalzlösungen entstehen. In diesen Fällen fand man bei ihnen, wie bei α-Fe_2O_3 nur rein positive Doppelbrechung. Sehr stark unterscheidet sich „*FeOCl*" jedoch von diesem, sowie auch von α-*FeOOH* dadurch, dass es sich nur bei besonderer Grobteiligkeit im Magnetfeld merklich orientiert. Dies führt zu einer weitgehend charakteristischen Feldabhängigkeit seiner Effekte (siehe S. 377 und 378). Auch der starke Einfluss einer Verdünnung unterscheidet solche Sole sehr von den vorher besprochenen (siehe S. 380, Anm. 1).

Sole mit chemisch heterogener disperser Phase: Sind mehrere aktive Körper gleichzeitig in einem Sol vorhanden, so können ausserordentliche Komplikationen im magneto-optischen Verhalten ein-

[1]) Es wird dabei angenommen, dass die absolute Wachstumsgeschwindigkeit verschieden disperser Teilchen in erster Näherung gleich ist. [2]) Auch für die Berechtigung der Annahme, dass formanisotrope Teilchen unter besonderen Umständen mit der Zeit kugeliger werden, liegen noch keine experimentellen Belege vor.

treten. Diese sind jedoch nunmehr wohl in jedem Falle einfach deutbar. In α-*FeOOH*-„*FeOCl*"-Solen kann die Doppelbrechung unter Umständen sogar positiv-negativ-positiv oder auch negativ-positiv sein (bisher unbekannte $\delta/\S$-Kurventypen). Oder es kann durch Erhitzen von Solen, je nach der ursprünglichen Zusammensetzung und dem Alterungszustand der dispersen Phase, sowie der Erhitzungsintensität (Ausmass der α-Fe_2O_3-Bildung aus Goethit, eventuell aus basischem Chlorid über Goethit) positive Doppelbrechung in negative oder negative in positive übergehen. Gerade diese zuletzt genannte, scheinbar widerspruchsvolle Vielheit der Veränderungsmöglichkeit der Doppelbrechung bildete bisher eine Hauptquelle der Verwirrung. In den sogenannten GRAHAMschen Solen, den Hauptobjekten früherer magneto-optischer Untersuchungen, scheint basisches Chlorid und zwar in inaktiver Teilchengrösse sehr oft, besonders in jüngeren Solen neben α-*FeOOH* vorzuliegen. Die auffallende Effektarmut oder Effektlosigkeit, sowie überraschende Abweichungen des magneto-optischen Verhaltens vieler GRAHAMscher Sole von dem reiner α-*FeOOH*-Sole können plausibel mit seiner Anwesenheit erklärt werden.

II. Die Anisotropie verschiedener Solzonen.

In geschichteten, d. h. nach langem Stehen vertikal ungleichmässig konzentrierten Solen nimmt nicht nur die absolute, sondern auch die spezifische Doppelbrechung[1]) nach dem Gefässboden hin immer stark zu. Tiefere Solschichten eines α-Fe_2O_3-Soles unterscheiden

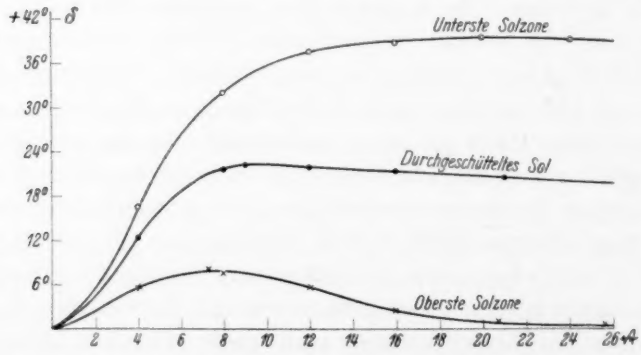


Fig. 3. Anisotropie verschiedener Solzonen bei stark heterodispersen Goethitsolen. (Spezifische Anisotropie.)

[1]) Bezüglich der Definition der absoluten und spezifischen Doppelbrechung vgl. W. HELLER und H. ZOCHER, loc. cit.

sich nur in dieser quantitativen Hinsicht von den darüberstehenden (vgl. Fig. 1). Bei Goethitsolen, etwa den Carbonylsolen, findet man ausserdem einen mehr oder weniger weitgehenden Vorzeichenwechsel der Doppelbrechung. Sie ist in den unteren Zonen immer viel positiver (Fig. 3). Dies erklärt sich einfach damit, dass die stärker sedimentierten, gröberen und daher am langsamsten alternden Goethitteilchen noch positiver sind als die gleichzeitig anwesenden höherdispersen Partikeln. Bei sehr starker Heterodispersität kann die unterste Solschicht bzw. das abgesetzte Sediment noch rein positiv, die oberste schon rein negativ sein. Ist in den untersten Solpartien auch schon negative Doppelbrechung vorhanden, so ist auch sie, wie zu erwarten, in ihrem spezifischen Wert grösser als weiter oben.

III. Die Anisotropie von Teilchenaggregaten.

Bisher war von Primärteilchen die Rede. Koaguliert man, so erhält man Teilchenaggregate, die je nach der angewandten Koagulationsmethode und den jeweils gewählten Koagulationsbedingungen isotrop oder anisotrop sind.

Die einzige Methode, die, mit Ausnahme von Extrembedingungen, immer zu anisotropen Aggregaten führt, ist die „mechanische" Koagulation. Sie tritt dann ein, wenn man geeignete Sole[1]) längere Zeit stark rührt oder schüttelt. Werden Goethitsole partiell mechanisch koaguliert, so nehmen die magneto-optischen Effekte in jedem Fall stark zu (1). Dabei wächst die positive Doppelbrechung im allgemeinen bevorzugt, vor allem in älteren positiv-negativen Solen (2). Ausserdem tritt eine weitgehende Änderung des $\delta/\mathfrak{H}$-Kurvenhabitus im Sinne natürlicher Alterung ein (3) (Fig. 4, S. 372).

(1) Die Doppelbrechung natürlicher Eisenoxydsole ist wohl in der Hauptsache als Eigendoppelbrechung anzusehen. Da die innere Anisotropie der Aggregate auf jeden Fall kleiner ist als die der Elementarteilchen, so kann die allgemeine starke Effektzunahme nur eine Folge der besseren Orientierung der Aggregate im Feld sein. (2) Diese kann auch zum Teil für die bevorzugte Zunahme der positiven Doppelbrechung in positiv-negativen Solen verantwortlich gemacht werden.

[1]) Bisher liessen sich nur das Carbonylsol und das *CuO*-Sol mechanisch koagulieren. Auf Grund spezieller Versuche, die an anderer Stelle mitgeteilt werden, ergab sich nunmehr, dass alle hydrophoben Sole mechanisch koaguliert werden können, wenn ihr ζ-Potential genügend gering ist, bzw. durch entsprechende Massnahmen vor der Behandlung auf einen kritischen Wert herabgedrückt wird.

Denn die durch bessere Orientierung der Teilchen hervorgerufene Verschiebung des Sättigungseintrittes der positiven Effekte nach tieferen Feldern wirkt sich in dieser Richtung aus. Ohne Zweifel ist sie nicht der einzige Grund. Bei den Aggregaten kann die Formdoppelbrechung in stärkerem Masse an der Gesamtdoppelbrechung beteiligt sein, wenn die Eigendoppelbrechung gegenüber den Primärteilchen stark verringert, und wenn sie selbst noch hinreichend gross ist. Dies zuletzt genannte ist bei den mechanisch koagulierten Solen sicher der Fall. Denn ihre Fähigkeit, starke Strömungsdoppelbrechung zu ergeben (S. 381) lässt auf gute Länglichkeit der Aggregate schliessen. Wahrscheinlich ergeben nun die positiven Aggregate eine wesentlich stärkere

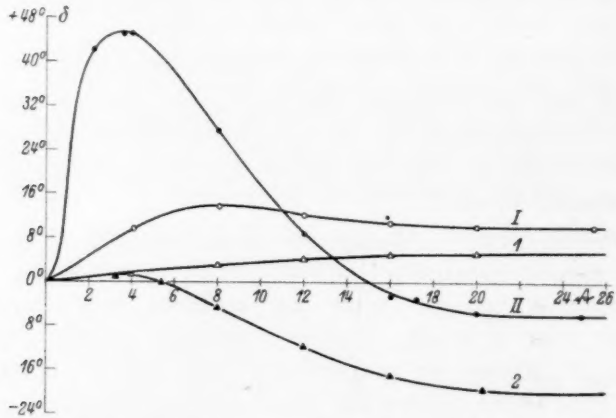


Fig. 4. Änderung der Doppelbrechung natürlicher Goethitsole durch mechanische Koagulation (I → II) und durch Elektrolytkoagulation (1 → 2). (Spezifische Anisotropie.)

Formdoppelbrechung als die negativen. Denn die nach unseren Erfahrungen durch Schütteln (Rühren) stärker längsdeformierten groben Aggregate[1]) ergaben allgemein positive, die weniger stark gezerrten feinen Aggregate dagegen bevorzugt negative Doppelbrechung (siehe weiter unten). Man wird also die bevorzugte Zunahme der positiven Doppelbrechung zum Teil auch mit der ungleichen Veränderung positiver und negativer Formdoppelbrechung durch mechanische Koagulation zu erklären haben. (3) Die Veränderung der $\delta/\mathfrak{H}$-Kurve im Sinne natürlicher Alterung tritt schon allein wegen der bereits erwähnten Verschiebung der ursprünglichen Kurve nach tieferen Feldern ein.

[1]) Über die Erscheinung einer Längsdeformation formanisotroper Koageln durch Schütteln oder Rühren berichten wir anderwärts.

Wesentlich begünstigt wird sie ausserdem dadurch, dass die feinen Aggregate bevorzugt negativer sind als die Primärteilchen, aus denen sie entstanden sind. Vor allem ist dies dann der Fall, wenn die parallel zum Feld orientierten Primärteilchen noch sehr jung, also noch sehr formanisotrop waren. Denn bei einer weitgehend geordneten Koagulation, wie sie bei der Nebeneinanderlagerung nur weniger Elementarteilchen bei der mechanischen Koagulation wahrscheinlich geworden ist[1]), verschlechtert sich die Form sicher mehr als die innere Anisotropie.

Folgende Annahmen ergeben sich zur Deutung des Verhaltens der Aggregate in mechanisch koagulierten Solen: Sind die Aggregate sehr klein, so wird ihre Orientierung im Feld bevorzugt durch die relativ gut erhaltene innere Anisotropie bestimmt. Werden sie dagegen gross, so überwiegt wieder wegen der erheblichen Verringerung der inneren Anisotropie (geringe innere Ordnung des Teilchenagglomerats) und der durch stärkere Zerrung besser erhaltenen Länglichkeit die Wirkung der äusseren Form. Die Annahme dieser rückläufigen Entwicklung des Vorzeichens der Doppelbrechung mit der wachsenden inneren Unordnung der Aggregate, das Wieder-Umklappen der Teilchen in die Parallelorientierung zum Feld fand eine wesentliche Stütze durch Beobachtungen an Solen, die durch Ausfrieren partiell koaguliert wurden. Man kann eine solche Koagulation so leiten, dass stark schlierende Geltäfelchen entstehen, in denen nachweislich die innere Symmetrie eine vollkommene ist. In diesem Fall ergaben die ausgefrorenen Sole durchweg eine positive (nur Form-)Doppelbrechung, gleichgültig, welches Vorzeichen die Effekte vor dem Ausfrieren besassen.

Bei der Elektrolytkoagulation entstehen anisotrope Aggregate nur dann, wenn die Koagulationsgeschwindigkeit sehr klein ist. Im Gegensatz zur mechanischen Koagulation kann bei ihr eine Verbesserung der Aggregatform von aussen her nicht eintreten. In der Tat findet bei ihr auch keine Bevorzugung der positiven Doppelbrechung statt. Das Umgekehrte ist sogar der Fall. Man beobachtet eine besonders starke Veränderung des $\delta/\mathfrak{H}$-Kurvenhabitus im Sinne natürlicher Alterung, zweifellos eine Folge davon, dass sämtliche anisotropen Aggregate negativer sind als die Elementarteilchen. Ist der Elektrolytzusatz sehr klein oder sind die Sole besonders stabil, dann

[1]) Näher ausgeführt in einer späteren speziellen Arbeit.

tritt wohl auch eine Effektzunahme durch die Elektrolytkoagulation ein. In allen anderen Fällen sinkt jedoch die Anisotropie im Gegensatz zu mechanisch koagulierten Solen erheblich.

Die Doppelschwächung[1]) der Aggregate ist im allgemeinen wesentlich stärker als bei feinen Primärteilchen. Der Quotient $\frac{\delta}{\tau + \vartheta}$ besitzt bei natürlichen Goethitsolen Werte über 100, bei koagulierten ist er in allen Fällen merklich kleiner. Die Doppelschwächung besteht dann praktisch nur in einer Doppelbeugung. Ganz besonders gross ist sie in den (stets schlierenden) mechanisch koagulierten Solen. Dies ist auch ein Beweis für die ausgezeichnete Länglichkeit der in diesem enthaltenen Aggregate. Die $\tau/\mathfrak{H}$-Kurve stimmt nun niemals völlig in ihrem Verlauf mit der $\delta/\mathfrak{H}$-Kurve überein. Die Inversionspunkte für δ und τ liegen z. B. stets bei etwas verschiedenen Feldern. Dies rührt davon her, dass die groben Teilchen weit mehr zur Gesamtdoppelbeugung beitragen als die feinen, während die Doppelbrechung von der Teilchendispersität mindestens weit weniger abhängig ist. Dies ergaben auch spezielle Untersuchungen an Kriställchen kolloider Grösse. Bei hochdispersen (Teilchengrösse $<$ etwa 200 $\mu\mu$), sowie bei ganz besonders groben (etwa 1 μ) formanisotropen Kriställchen findet man stets die Doppelbrechung weit grösser als die Doppelbeugung. In dem dazwischenliegenden Dispersitätsbereich kann dagegen bei entsprechend ausgezeichneter Formanisotropie leicht das Umgekehrte der Fall sein. Die Doppelbeugung durchläuft also mit wachsender Teilchengrösse ein Maximum. (Dies eröffnet die Möglichkeit zu einer neuen Methode der Teilchengrössenbestimmung im ultramikroskopischen Gebiet, sofern der Habitus der Kriställchen bekannt und konstant ist.) Bei länglichen Aggregaten kann bei genügend geringer innerer Anisotropie natürlich auch ausserhalb der für Kriställchen aufgefundenen Grenzen die Doppelbeugung grösser sein als die Doppelbrechung. Dies ist z. B. der Fall bei den grossen Gelblättchen ausgefrorener Sole.

IV. Die Temperaturabhängigkeit der Anisotropie.

Auch die Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung und Doppelschwächung von Goethitsolen ist recht kompliziert. Wegen der desorientierenden Wirkung der Brownschen Bewegung (siehe S. 377 und 378)

[1]) Unter Doppelschwächung verstehen wir den Gesamteffekt der Drehung der Polarisationsebene durch den Dichroismus ϑ und die Doppelbeugung τ. Vgl. W. Heller und H. Zocher, loc. cit.

möchte man ganz allgemein eine Abnahme der Effekte mit steigender Temperatur erwarten, wie sie z. B. ausnahmslos bei α-Fe_2O_3-Solen zu beobachten ist. Diese findet man auch bei ganz jungen Goethitsolen, deren Teilchen sich nur parallel zum Magnetfeld orientieren (negativer Temperaturkoeffizient). Bei weiter gealterten nimmt dagegen die positive Doppelbrechung zunächst mit der Temperatur zu (positiver Temperaturkoeffizient). Bei der negativen Doppelbrechung wirkt Temperaturerhöhung nur effektverringernd. Durch Temperaturerhöhung erreicht man also in allen Fällen gleichsam einen früheren Alterungszustand der Sole. Hat man daher ein sehr altes negatives Sol, so beobachtet man mit zunehmender Temperatur nacheinander: Abnahme der negativen Doppelbrechung, Inversion, Zunahme positiver Doppelbrechung bis zu einem Maximum und hierauf auch deren Abnahme. Man kann diese verwickelten Erscheinungen damit zu deuten versuchen, dass sich die innere Anisotropie der Teilchen mit steigender Temperatur stark verringert. In diesem Fall ist zu erwarten, dass senkrecht orientierte Teilchen bei bestimmter Temperatur wieder in die Parallelstellung umklappen, sobald die Wirkung der unveränderten Form bei der Einstellung wieder überwiegt. Es erklärt sich damit nicht nur die auffallend grosse Temperaturempfindlichkeit jüngerer, negativ doppelbrechender Sole, sondern auch die vorübergehende und zunächst sehr starke Zunahme der positiven Doppelbrechung nach der Inversion mit steigender Temperatur. Denn in weiter gealterten, noch rein positiven Solen können senkrecht orientierte Teilchen schon in reichlicher Menge vorhanden sein. Es braucht dies im Vorzeichen der Doppelbrechung noch keineswegs zum Ausdruck zu kommen oder sich im $\delta/\mathfrak{H}$-Kurvenhabitus schon so deutlich wie beim Maximum der positiven Doppelbrechung (Fig. 2, Kurve II) anzuzeigen. In Solen, die schon ganz frei sind von parallel orientierten Teilchen und schon sehr lange negative Doppelbrechung besitzen, muss natürlich die Wirkung der inneren Anisotropie schon sehr stark überwiegen. Deshalb sollte bei ihnen zunächst eine Temperatursteigerung auch nur eine Orientierungsverschlechterung wie bei ganz jungen positiven Teilchen, aber noch keine Umorientierung hervorrufen. In der Tat sind die nahezu konstanten Temperaturkoeffizienten der Doppelbrechung sehr junger positiver und sehr alter negativer Sole in erster Annäherung gleich (6 bzw. 3%).

Diese „reinen" Temperaturkoeffizienten sind erheblich grösser als bei V_2O_5-Solen. Bei jenen wurde die geringe Temperaturabhängigkeit

der Doppelbrechung auf den Einfluss der Solelastizität zurückgeführt, die sich bei Goethitsolen nur selten in stärkerem Mass findet. Ist sie vorhanden, so scheint sie auch bei den Eisenoxydsolen die Temperaturempfindlichkeit der Effekte herabzumindern.

Während in homodispersen Solen Inversion und Maximum der positiven Doppelbrechung für alle Felder bei der gleichen Temperatur eintreten, ist dies bei heterodispersen, die ja Teilchen ganz verschiedenen Alterungszustandes enthalten, nicht der Fall. Es ist dadurch möglich, dass ein Sol bei tiefer Feldstärke noch einen negativen, bei hoher bereits einen positiven Temperaturkoeffizienten besitzt (Fig. 5).

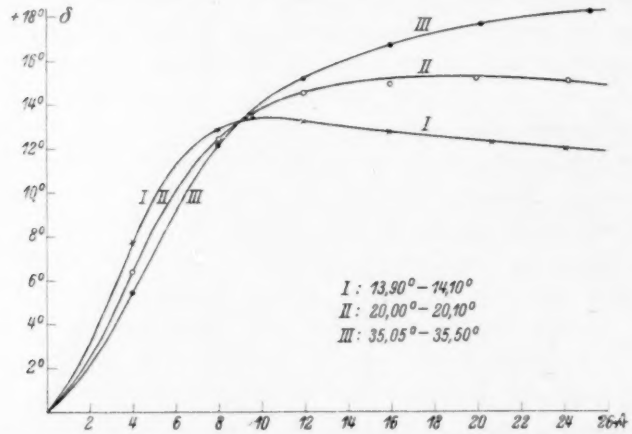


Fig. 5. Übergang des negativen in den positiven Temperaturkoeffizienten der Doppelbrechung mit steigender Feldstärke bei einem heterodispersen Goethitsol. (Absolute Anisotropie.)

In koagulierten Goethitsolen finden sich die gleichen Gesetzmässigkeiten wie in Primärteilchensolen. Nur ist die Temperaturempfindlichkeit allgemein grösser. Dies lässt sich damit erklären, dass die innere Anisotropie bei Aggregaten stärker mit steigender Temperatur abnimmt als bei Primärteilchen. Denn die wachsende oszillatorische Bewegung der im Aggregat verbundenen Elementarteilchen wirkt auch in dieser Richtung.

V. Die Feldfunktion der Anisotropie.

Die Feldfunktion der Effekte von Goethitsolen erwies sich als abhängig von der Dispersität der Kolloidteilchen. Sind die Partikeln genügend klein, so wachsen positive wie negative Doppel-

brechung weitgehend genau mit dem Quadrat der Feldstärke an, wie es auch bei V_2O_5-Solen gefunden wurde[1]). Mit der Zunahme der Teilchengrösse durch kristallines Wachstum (bei der natürlichen Solalterung) oder durch Aggregation tritt jedoch immer stärkere Sättigungstendenz beider Doppelbrechungen bei höheren Feldern auf. Die Doppelbeugung, für die ja nur die gröberen Teilchen die ausschlaggebende Rolle spielen, besitzt diese Tendenz durchweg.

Bei heterodispersen Solen sind daher recht komplizierte $\delta/\mathfrak{H}^2$-Kurven möglich. Der eindrucksvollste Fall ist dabei dann gegeben, wenn die groben Teilchen noch positive Doppelbrechung mit Sättigungstendenz, die feinen bereits sättigungsfreie negative Effekte ergeben. Die Folge ist bei entsprechendem Verhältnis $\frac{+\delta}{-\delta}$ der bekannte positiv-negative $\delta/\mathfrak{H}$-Kurventyp.

Bei anderen kolloiden Eisenverbindungen findet sich diese Variabilität der Feldabhängigkeit nicht. α-Fe_2O_3-Sole besitzen durchweg typische Sättigungskurven. Auch darin unterscheiden sie sich sehr charakteristisch von beliebig dispersen Goethitsolen. Die Teilchengrösse ist hier nur massgebend dafür, bei welcher Feldstärke die Sättigung praktisch vollkommen ist. Ebenso einfach, aber direkt umgekehrt verhalten sich die hypothetischen „*FeOCl*"-Sole. Ergeben sie überhaupt Effekte, so wachsen diese immer, selbst bei relativ starker Grobteiligkeit der dispersen Phase, bis zu höchsten Feldern linear mit $\mathfrak{H}^2$ an.

Bei chemischer Heterogenität der dispersen Phase hat man also mit noch mehr Komplikationsmöglichkeiten für die $\delta/\mathfrak{H}$-Kurve zu rechnen, als sie bei reinen Goethitsolen schon gegeben sind.

All das Erwähnte lässt verstehen, dass die Feldabhängigkeit der Effekte in Eisenoxydsolen bisher völlig undurchsichtig war.

VI. Orientierungsfähigkeit und Einstellgeschwindigkeit der Eisenoxydsolteilchen im Magnetfeld.

Die Orientierungsfähigkeit der Kolloidteilchen wächst stets mit der Teilchengrösse. Deshalb nimmt die Doppelbrechung mit dem Solalter, der Soltiefe, sowie bei einigermassen geordneter Teilchenaggregation zu. Der Grund liegt in der Abnahme der Brownschen Bewegung mit der wachsenden Masse der Partikeln. Denn bei Eisenoxydsolteilchen glauben wir aus verschiedenen Gründen in der Brownschen Bewegung das wesentlichste desorientierende Moment erblicken zu

[1]) W. Heller und H. Zocher, loc. cit.

können. Bei V_2O_5-Solen musste die Entscheidung bekanntlich offen bleiben[1]).

Die drei in Eisenoxydsolen möglichen kolloiden Eisenverbindungen unterscheiden sich sehr stark in der Orientierungsfähigkeit. Dies ersieht man schon aus den erwähnten charakteristischen Verschiedenheiten der Feldfunktion ihrer Effekte. Die Orientierungsfähigkeit nimmt erheblich ab in der Richtung: α-Fe_2O_3 → Goethit → basisches Salz[2]). Diese Abstufung kommt auch zum Ausdruck in der verschiedenen Fähigkeit der drei Teilchensorten bereits im remanenten Feld Effekte zu ergeben. In α-Fe_2O_3-Solen findet man, mit Ausnahme sehr hochdisperser Systeme, immer eine Remanenzdoppelbrechung von meist ganz erheblicher Grösse (Fig. 1). Goethitsole ergeben dagegen nur dann Remanenzeffekte von überdies nur recht geringer Grösse, wenn die Teilchen schon nahezu mikroskopisch gross sind, wie etwa in Goethit-Schillerschichten oder ausgefrorenen Solen. Basische Chloride schliesslich besitzen anscheinend nie, auch wenn sie noch so grobteilig sind, Effekte nach Ausschalten des Erregerstromes.

Die Einstell- und Desorientierungsgeschwindigkeit der Teilchen im Magnetfeld ist im Vergleich zu V_2O_5-Solen ausserordentlich gross. Bei normaldispersen Goethitsolen erfolgt die Desorientierung momentan, bei sehr grobteiligen (z. B. mechanisch koagulierten Solen) ist die Doppelbrechung spätestens 2 Sekunden nach Ausschalten des Feldes völlig verschwunden[3]). In solchen Eisenoxydsolen, bei denen Einstell- und Abklingdauer um Sekunden grösser gefunden wurde, konnte man auf Grund ihres übrigen kolloidchemischen Verhaltens vermuten, dass Elastizität die Ursache sei.

Ein Effekt scheinbarer partieller Orientierungsträgheit wurde bei grobteiligen Goethitsolen beobachtet. In ihnen vermehrt sich die fast momentan nach der Felderregung vorhandene Doppelbrechung im Laufe von etwa 10 Minuten noch um 1 bis 3 %. Es wurde festgestellt, dass dies auf einer Wanderung der unmittelbar ausserhalb des homogenen Feldes vorhandenen grossen Kolloidteilchen in dieses hinein beruht. Diese Anreicherung der dispersen Phase kann bei hoher Sol-

[1]) W. Heller und H. Zocher, loc. cit. [2]) Eine Einordnung des V_2O_5 hätte zwischen Goethit und basischem Salz zu erfolgen, wobei gemäss unserer früheren Untersuchungen (loc. cit.) sein Verhalten dem der basischen Salze näher steht. [3]) In positiv-negativen Solen verschwindet die positive Doppelbrechung zuletzt. Dies ist oft nicht allein aus dem Abklingen der Magneterregung, sondern mit grösserer Desorientierungsträgheit der groben Teilchen zu erklären.

empfindlichkeit sogar zu einer Koagulation (magnetische Koagulation) führen. Es schwebt dann inmitten wasserklarer Flüssigkeit im Bereich des homogenen Feldes ein recht scharf begrenztes Koagulatbündel.

VII. Der Einfluss verschiedener Faktoren auf Grösse und Veränderungsgeschwindigkeit der Anisotropie.

Das verwickelte magneto-optische Verhalten der Eisenoxydsole kann, wie geschildert, seine Ursache haben in einer chemischen Verschiedenheit, einer chemischen Umwandlung, einer chemischen Heterogenität der dispersen Phase, einer Veränderung des Formfaktors (Längs- zu Querausdehnung) der Kolloidteilchen, sofern es sich um Goethit handelt, und einer Aggregation der Partikeln. Hiervon ist die Veränderung des Formfaktors bei Goethit wohl als die häufigste Quelle qualitativer Variabilität der Effekte anzusehen. Denn bei den gebräuchlichsten Soldarstellungsmethoden erhält man, wie erwähnt, allem Anschein nach meist Goethit als magneto-optisch aktiven Körper und zwar normalerweise in Form von Primärteilchen.

Gegenüber den behandelten hervorstechendsten Problemen des MAJORANA-Phänomens in Eisenoxydsolen kommt der Frage nach der Effektgrösse eines Sols und der Geschwindigkeit seiner zeitlichen Doppelbrechungsänderung von positiv nach negativ nur sekundäre Bedeutung zu. Auch diese beiden Momente sind stark abhängig von verschiedenen Faktoren, unter denen wir den Einfluss der Dispersität bereits kennengelernt haben. Wir beschränken uns im folgenden ausschliesslich auf die Verhältnisse bei natürlichen Goethitsolen.

Unter dem Einfluss von Licht, selbst des diffusen Tageslichts wächst die Veränderungsgeschwindigkeit der Doppelbrechung merklich. Diesen bisher unbekannten Photoeffekt findet man um so ausgeprägter, je höher die Frequenz der Strahlung und ihre Intensität und je grösser die natürliche Empfindlichkeit des kolloiden Systems ist (gemessen am Koagulationswert bzw. der H-Ionenkonzentration). Licht kann gegebenenfalls sogar zu einer Koagulation (Photokoagulation) führen.

Mässige Erwärmung, die noch keine chemischen Änderungen im Sol hervorruft, wirkt in gleicher Weise, nur weit stärker als Strahlung. Ausserdem können die Effekte durch sie sehr vergrössert werden. Es scheint sich bei der Wärmewirkung in der Hauptsache ebenfalls um eine Beschleunigung des Primärteilchenwachstums zu handeln, selbst in dem Falle, dass eine sogenannte Hitzekoagulation eintritt.

In ausschlaggebendem Masse hängt die Veränderungsgeschwindigkeit der Doppelbrechung von der natürlichen Stabilität der Sole ab. Je kleiner ihr Koagulationswert, je geringer ihre H-Ionenkonzentration ist, desto rascher erfolgt der Übergang positiver zu negativer Doppelbrechung. Man kann diesen daher durch Verstärkung der Dialyse der Sole beschleunigen und ihn andererseits durch Zusatz von solchen Elektrolyten, die zu einer Aufladung der Kolloidteilchen führen, verlangsamen. Je grösser die Beschleunigung der Effektänderung durch die zuletztgenannten Massnahmen ist, desto geringer sind auf der anderen Seite die spezifischen Effekte, die ein Sol schliesslich maximal erreichen kann. Verursacht wird dies wohl dadurch, dass neben dem reinen Primärteilchenwachstum in steigendem Masse eine Teilchenaggregation einherläuft.

Die Wirkung einer Solverdünnung kann recht vielseitig sein. Man hat vor allem einen momentanen und einen erst mit der Zeit sich auswirkenden Verdünnungseinfluss zu unterscheiden. Der momentane kann in einer Abnahme der spezifischen Effekte durch Peptisation und Auflösung der Teilchen (gegebenenfalls auch in einer Doppelbrechungszunahme durch Elastizitätsverringerung) bestehen. Jedoch sind diese Änderungen relativ unbedeutend im Vergleich zu denen beim V_2O_5-Sol[1]). Von einer Gültigkeit der Beziehung $\delta \cdot c_{F_e} = \text{konstant}$ kann immerhin auch hier, streng genommen, keine Rede sein. Die zeitliche Wirkung einer Verdünnung gleicht dem Dialyseeinfluss, sofern sie zu einer Herabsetzung der Solstabilität führte. Bei empfindlicheren Solen kann man magneto-optisch sogar eine „Verdünnungskoagulation" nachweisen. Ist mit der Verdünnung die Abnahme merklicher Elastizität verknüpft[2]), so scheint auch hierdurch eine Beschleunigung des Primärteilchenwachstums einzutreten.

VIII. Die Dispersion der Anisotropie.

An Hand von etwa 50 Dispersionskurven der magneto-optischen Effekte verschiedenartigster Eisenoxydsole hat sich eine ganze Reihe interessanter Gesetzmässigkeiten ergeben, von denen nur wenige hier Erwähnung finden können. In kurzwelligen sind alle Sole stark dichroitisch. Der Dichroismus kann dort sogar zahlenmässig grösser

[1]) Anders verhalten sich anscheinend die Sole, deren aktive Substanz aus basischen Salzen besteht. Bei ihnen tritt durch Verdünnung eine ganz ausserordentliche Verringerung der Effekte ein. [2]) Bei den betreffenden Solen wurde aus ihrer Neigung zu Thixotropie auf Elastizität geschlossen.

sein als die Doppelbrechung. Die Dispersion des α-$FeOOH$ unterscheidet sich charakteristisch von der des α-Fe_2O_3. Eine Identifizierung der basischen Salze auf diesem Wege ist schwieriger, erscheint jedoch nicht ausgeschlossen. Bei einer Reihe positiv-negativer Sole erwies sich die Lage des Inversionspunktes als praktisch unabhängig von der Frequenz. Dies ist ein weiterer Beweis für die chemische und kristallographische Homogenität der dispersen Phase vieler invertierender Sole (Goethitsole). Merkwürdig ist die Verschiebung der Dispersionskurven nach dem Langwelligen mit der Zunahme der Teilchengrösse. Man beobachtet sie sowohl von den oberen nach tieferen Solschichten zu, wie auch im Verlauf mechanischer Koagulation. Bei α-Fe_2O_3-Solen findet sich unerwartet die Gültigkeit der ZOCHERschen Regel, die besagt, dass die Doppelbrechung beim Maximum des Dichroismus ihr Vorzeichen wechselt. Man kannte diesen Fall bisher nur bei selektiv absorbierenden Farbstoffen, aber noch nicht bei Metalloxyden.

IX. Die Strömungsdoppelbrechung.

Alle natürlichen Eisenoxydsole ergeben eine, meist schwache, positive Strömungsdoppelbrechung. Sie wächst mit der Solalterung, besonders stark auch durch mechanische Koagulation. In beiden Fällen nimmt sie völlig symbat mit der magnetischen Doppelbrechung zu und zwar sowohl mit der positiven als auch mit der negativen ohne ihr Vorzeichen zu wechseln. Es lässt sich beweisen, dass die Teilchen, die Strömungsdoppelbrechung ergeben, mit den magnetisch doppelbrechenden wesensidentisch sind. In Goethitsolen stehen also tatsächlich die positivdoppelbrechenden Teilchen mit der längsten Achse parallel, die negativdoppelbrechenden senkrecht zur Feldrichtung. Daraus ergibt sich nun auch ein weiterer Wahrscheinlichkeitsbeweis dafür, dass die Goethitteilchen ihre Orientierung zum Felde zu wechseln vermögen.

Oberflächenerscheinungen an der Grenze fester Körper | Lösung.

Veränderung der Benetzungswärmen in Lösungen oberflächenaktiver Stoffe bei Einführung von Elektrolyten.

Von

Boris Iliin, Wl. Sementschenko und W. Iwanow.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 7. 33.)

Es wird der Effekt der Steigerung der Benetzungswärmen durch wässerige Lösungen oberflächenaktiver Stoffe bei Einführung von Elektrolyten festgestellt.

I. Einleitung.

Einer der Autoren[1]) der vorliegenden Arbeit hat gezeigt, dass die Einführung von das Potential des molekularen Feldes erhöhenden Molekülen, z. B. Ionen, die Oberflächenaktivität $-\frac{\partial \sigma}{\partial c}$ der in derselben Lösung befindlichen oberflächenaktiven Stoffe erhöht.

Da die Oberflächenaktivität mit der Adsorption Γ durch die bekannte GIBBSsche Gleichung:

$$-\frac{\partial \sigma}{\partial c} = \frac{1}{c} RT\Gamma \tag{1}$$

verknüpft ist, so ist es klar, dass die Einführung von Ionen auch die Adsorption erhöht. Insofern die Benetzung mit Lösungen mit Adsorptionserscheinungen verbunden ist, kann man erwarten, dass die Zufügung von Elektrolyten auch eine Erhöhung der diesen Prozess begleitenden Wärmeeffekte hervorrufen wird. Das bietet Interesse für die Schaffung eines vollständigeren Bildes der mit den Benetzungswärmen verknüpften Erscheinungen, die für eine Reihe von Lösungen oberflächenaktiver Stoffe von einem der Verfasser[2]) der vorliegenden Arbeit untersucht wurden.

Die Erhöhung der Benetzungswärmeeffekte bei Einführung von Elektrolyten erklärt sich dadurch, dass bei Zufügung des Elektrolyts die molare Adsorptionswärme zunimmt, und ausserdem auch die Menge des adsorbierten Stoffes wächst.

---

[1]) W. SEMENTSCHENKO, Z. angew. Physik **7**, 75. 1930 (russ.). [2]) B. ILIIN, Physikal. Z. **30**, 881. 1929.

Was den ersten Satz anbetrifft, so lässt sich derselbe durch folgende elementare theoretische Erwägungen bestätigen:

$$Q = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\ln \frac{\Gamma}{n}\right) \tag{2}$$

wo Q die molare Adsorptionswärme und n die Konzentration des adsorbierten Stoffes ist[1]).

Einer der Verfasser[2]) hat gezeigt, dass

$$n_o = \frac{N n \; e^{\gamma(m_2 - m_1)}}{N + n\,(e^{\gamma(m_2 - m_1)} - 1)}, \tag{3}$$

wo m_2 und m_1 die „verallgemeinerten Momente" des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels sind, N die Molekülzahl des gelösten Stoffes pro Kubikzentimeter und $\gamma = \frac{\alpha}{KT}$, wo α eine gewisse Konstante ist.

Da $$\Gamma = (n_o - n) \cdot 10^3\, \delta,$$

wo δ die Dicke der Oberflächenschicht ist, so ist

$$\frac{\Gamma}{n} = \frac{(N - n)\,(e^{\gamma(m_2 - m_1)} - 1)}{N + n\,(e^{\gamma(m_2 - m_1)} - 1)} \cdot 10^3\, \delta;$$

da

$$\gamma = \frac{\alpha}{kT} \quad \text{und} \quad Q = -RT^2 \frac{\partial}{\partial \gamma}\left(\ln \frac{\Gamma}{n}\right) \frac{\partial \gamma}{\partial T}$$

sind, so ist folglich:

$$Q = \frac{\alpha\,(m_2 - m_1)\, N\, e^{\gamma(m_2 - m_1)}}{(e^{\gamma(m_2 - m_1)} - 1)\,[N + n\,(e^{\gamma(m_2 - m_1)} - 1)]} \cdot N_A,$$

wo N_A die Avogadrosche Zahl ist.

Indem wir die e-Funktion in eine Reihe zerlegen, erhalten wir in der ersten Annäherung:

$$Q \cong \frac{N_A N \alpha}{\gamma} \cdot \frac{1 + \gamma(m_2 - m_1)}{N + n\gamma(m_2 - m_1)}. \tag{4}$$

Die Gleichung (4) ist für Systeme aus zwei Komponenten abgeleitet. In unserem Falle haben wir es mit Systemen aus drei Komponenten zu tun, zwei von denen (Wasser und Salz) im Vergleich mit der dritten (dem oberflächenaktiven Stoff) in grossem Überschuss vorhanden sind. Wir können versuchen, die Eigenschaften eines derartigen flüssigen Systems zu beschreiben, indem wir unser kompliziertes Lösungsmittel (Wasser + Salz) durch ein gewisses mittleres verallgemeinertes Moment charakterisieren, das wir durch die Gleichung:

$$\overline{m} = \frac{n_1 m_2 + n_3 m_3}{n_1 + n_3} \cong m_1 + c\, m_3 \qquad (n_1 \gg n_3) \tag{5}$$

[1]) P. Rehbinder, Physikal. Z. **27**, 825. 1926. [2]) W. Sementschenko, Koll. Z. **60**, 177. 1932.

bestimmen. n_1 bedeutet hier die Molekülzahl Wasser in der Volumeneinheit, n_3 die Molekülzahl Salz, m_1 und m_3 ihre verallgemeinerten Momente, C die Konzentration des Salzes.

Indem wir diesen Ausdruck in die Q-bestimmende Gleichung (4) einstellen, erhalten wir:

$$Q = \frac{N_A N a}{\gamma} \cdot \frac{1 + \gamma (m_1 + c m_3 - m_2)}{N + n\gamma (m_1 + c m_3 - m_2)}. \tag{6}$$

Diese Gleichung zeigt, dass Q bei der Erhöhung der Konzentration der dritten Komponente, d. h. des Elektrolyten, steigt, da

$$\frac{dQ}{dc} = \frac{\gamma m_3 (N - n)}{[N + n\gamma (m_1 + c m_3 - m_2)]^2} > 0 \tag{7}$$

ist. Insofern man annehmen kann, dass die Veränderungen in den Benetzungswärmen in Lösungen parallel den Adsorptionswärmen verlaufen, kann man auch für die Benetzungswärmen eine entsprechende Erhöhung bei Erhöhung der Konzentration des Elektrolyten erwarten. Unsere weiter unten angeführten experimentellen Resultate bestätigen diese Annahme.

II. Die Methode der Messungen und Analyse der Resultate.

Die Messung der Benetzungswärmen wurde in einem Mikrokalorimeter ausgeführt; die Methodik der Messungen mit demselben wurde von B. Iliin ausgearbeitet und veröffentlicht[1]), weshalb sie in der vorliegenden Arbeit nicht beschrieben wird. Als kalorimetrische Flüssigkeit dienten wässerige Lösungen oberflächenaktiver Stoffe in Elektrolytlösungen. Zur Kontrolle der Angaben des Mikrokalorimeters wurde eine Reihe von Punkten mit einem adiabatischen Kalorimeter grösserer Genauigkeit und mit einer bedeutenden Menge kalorimetrischer Flüssigkeit gemessen; es wurden innerhalb der Fehlergrenze die gleichen Werte der Benetzungswärmen gefunden, wie im Mikrokalorimeter (auf der Fig. 3 sind diese Ergänzungspunkte durch Kreuze bezeichnet).

Als oberflächenaktive Stoffe wurden Isopropyl- und Isobutylalkohol gewählt. Als Lösungsmittel diente bidestilliertes Wasser und wässerige *NaCl*-Lösungen. In den gegebenen Lösungen wurde die Benetzung einer lufttrocknen nichtaktivierten Holzkohle ausgeführt, deren Dispersitätsgrad durch Fraktion zwischen den Sieben mit 400 und 900 Öffnungen pro Quadratzentimeter bestimmt wurde.

[1]) B. Iliin und B. Rosanow, Z. Physik **55**, 285. 1929.

Die Wahl der gegebenen Fraktion erklärt sich dadurch, dass eine solche Kohle beim Einschütten in die Kalorimeterflüssigkeit ohne Aufenthalt durch die Oberfläche der Lösung durchgeht, was von wesentlicher Bedeutung für die Verkürzung der Zeit der Hauptperiode des kalorimetrischen Experiments und somit für eine Reduzierung der Korrekturen auf Ausstrahlungs- und Verdampfungswärme auf ein Minimum ist.

Bei den Berechnungen der Benetzungswärme wurde der Wert der Wärmekapazität von Wasser, Alkoholen und *NaCl*-Lösungen Tabellen entnommen[1]).

Die Wärmekapazitäten der Alkohollösungen in den bezeichneten Lösungsmitteln wurden nach dem Additivitätsprinzip berechnet, was bei der geringen Konzentration der Lösungen in bezug auf die Alkohole in Anbetracht der Geringfügigkeit des erhaltenen Fehlers zulässig ist. Bei der Umrechnung der Gewichtsprozente der Lösungen in molare wurde die Dichte der Alkohollösungen mit Hilfe eines gewöhnlichen Pyknometers bestimmt. Die Reagentien stammten von der Firma Kahlbaum.

Die experimentellen Daten sind in den Tabellen 1 bis 4 und Fig. 1 bis 4 gegeben.

Tabelle 1. Werte der Benetzungswärmen Q cal/g für Kohle in wässerigen Lösungen eines Elektrolyten (*NaCl*) verschiedener Konzentrationen.

Konzentration des Elektrolyten in Mol pro Liter	0	0·02	0·2	0·8	1·6	2·6	3·5	4·6
Werte der Benetzungswärme	3·0	3·0	3·0	3·4	3·5	3·7	3·8	3·8

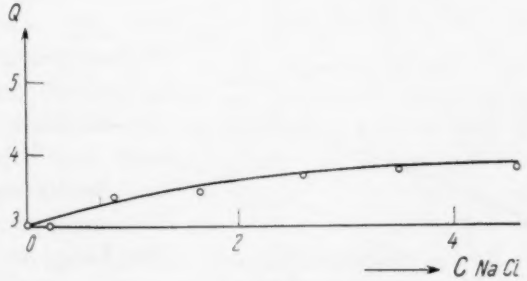


Fig. 1.

[1]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen.

Tabelle 1 und die derselben entsprechende Fig. 1 zeigen, dass bei der Benetzung der Kohle in wässerigen *NaCl*-Lösungen die Werte der Benetzungswärme parallel der Vergrösserung der Konzentration des Elektrolyten steigen. Bei einer Konzentration bis zu 0·2 Mol/Liter *NaCl* unterscheidet sich der Wert der Benetzungswärme der Kohle in der gegebenen Lösung innerhalb der Fehlergrenze des Experiments nicht von dem Wert der Benetzungswärme der Kohle in Wasser, d. h. geringe Konzentrationen des Elektrolyten wirken praktisch auf die Benetzungswärme nicht ein.

Tabelle 2. Werte der Benetzungswärmen Q cal/g für Kohle in wässerigen Lösungen oberflächenaktiver Stoffe verschiedener Konzentrationen.

Konzentration von Isobutylalkohol in Mol pro Liter	Werte Q cal/g	Konzentration von Isopropylalkohol in Mol pro Liter	Werte Q cal/g
0·00006	3·2		
0·00015	3·2		
0·015	4·0	0·01	3·6
0·03	5·4		
0·06	7·1	0·05	3·8
0·12	8·4	0·1	5·4

Tabelle 2 und die derselben entsprechende Fig. 2 zeigen die Veränderung der Benetzungswärme in wässerigen Lösungen oberflächenaktiver Stoffe (Isothermen der Benetzungswärmen). Die Kurve I entspricht den Lösungen des Isopropylalkohols, Kurve II den Lösungen des Isobutylalkohols. Auf der Abszissenachse sind die Konzentrationen der oberflächenaktiven Stoffe in Mol pro Liter abgetragen; auf der Ordinatenachse die Benetzungswärmewerte in Calorien pro 1 g Kohle. Aus einer Analyse der Fig. 2 kann man schliessen, dass die Benetzungswärme im Zusammenhang mit der Erhöhung der Konzentration des oberflächenaktiven Stoffes steigt. Für Isobutylalkohol ist die Er-

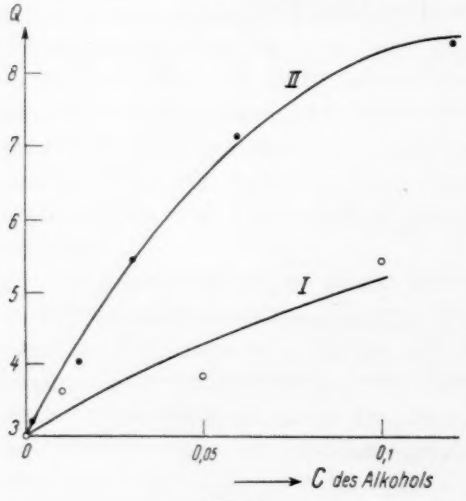


Fig. 2

höhung der Benetzungswärme grösser als für Isopropylalkohol bei gleichen molaren Konzentrationen.

In dem Falle, dass als Lösungsmittel der oberflächenaktiven Stoffe Lösungen von Elektrolyten verschiedener Konzentrationen dienen, steigt der Benetzungswärmewert der Kohle in den gegebenen Lösungen ebenfalls mit der Erhöhung der Konzentrationen sowohl des oberflächenaktiven Stoffes als auch des Elektrolyten. Diese Schlussfolgerung kann auf Grund einer Analyse der Tabellen 3 und 4 und der Fig. 3 und 4 gezogen werden.

Tabelle 3. Werte der Benetzungswärmen Q cal/g für Kohle in Isopropylalkohollösungen bei Einführung eines Elektrolyten.

Konzentration des Isopropylalkohols in Mol pro Liter	Konzentration von *NaCl* in Mol pro Liter					
	0	0·8	1·6	2·6	3·5	4·6
	Q-Werte:					
0	3·0	3·4	3·5	3·7	3·8	3·8
0·01	3·6	3·9	4·2	4·4	4·5	4·5
0·05	3·8	4·4	4·6	4·7	5·0	5·5
0·1	5·4	5·8	6·4	6·7	7·6	8·4

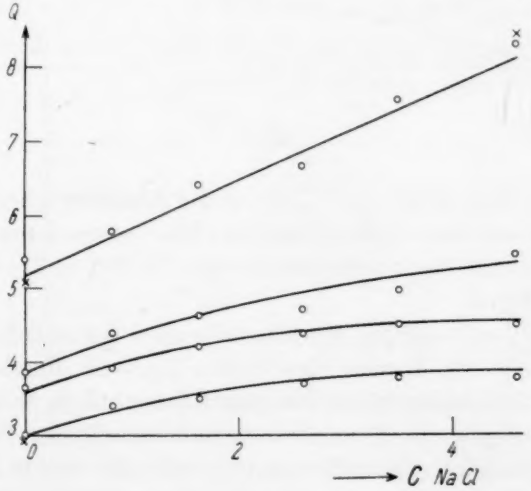


Fig. 3.

Die Fig. 3 und 4 zeigen die Abhängigkeit von Q von der Konzentration des Elektrolyten in den Lösungen der oberflächenaktiven Stoffe. Als Anfang der Koordinaten wurde der Wert von Q bei Benetzung von Kohle in Wasser betrachtet. Die Konzentrationen des

Tabelle 4. Werte der Benetzungswärmen Q cal/g für Kohle in Isobutylalkohollösungen bei Einführung eines Elektrolyten.

Konzentration des Isobutylalkohols in Mol pro Liter	Konzentration des Elektrolyten *NaCl* in Mol pro Liter					
	0	0·8	1·6	2·6	3·5	4·6
	Q-Werte:					
0	3·0	3·4	3·5	3·7	3·8	3·8
0·0146	4·0	4·2	4·3	4·8	5·1	5·4
0·0292	5·4	6·1	7·1	7·4	8·1	7·9

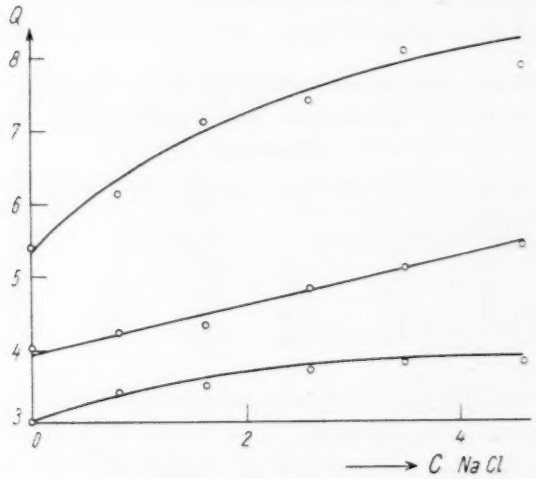


Fig. 4.

Elektrolyten sind in Mol pro Liter auf die Abszissenachse abgetragen, die Q-Werte auf der Ordinatenachse. Die untere Kurve entspricht der Nullmolarität des oberflächenaktiven Stoffes und wiederholt die Kurve der Fig. 1.

Mit der Vergrösserung der Konzentration des oberflächenaktiven Stoffes nehmen die Kurven eine höhere Lage im Vergleich mit der Kurve der Nullkonzentration des oberflächenaktiven Stoffes ein, was auf die Steigerung von Q im Zusammenhang mit der Vergrösserung der Konzentration des oberflächenaktiven Stoffes in den bezeichneten Lösungsmitteln hinweist.

Der Neigungswinkel der Kurven mit der Abszissenachse steigt im Zusammenhang mit der Erhöhung der Konzentration des oberflächenaktiven Stoffes und des Elektrolyts im Vergleich mit dem Neigungswinkel der Kurve der Nullmolarität des oberflächenaktiven Stoffes. Hieraus kann man schliessen, dass der Wert von Q bei Benetzung

von Kohle in Lösungen oberflächenaktiver Stoffe, wenn als Lösungsmittel Elektrolytlösungen verschiedener Konzentrationen dienen, sich von den in der Voraussetzung der Additivität berechneten Q-Werten unterscheidet.

Absolute Grössen und die Prozente der Abweichung von der Additivitätseigenschaft zeigen Tabelle 5 und 6.

Tabelle 5. Abweichungen von der Additivitätseigenschaft der Q-cal/g-Werte für Kohle in Isopropylalkohollösungen.

Konzentration des Elektrolyten in Mol pro Liter	Konzentration des Alkohols in Mol pro Liter								
	0·01			0·05			0·1		
	ΔQ_{add}	$\Delta\Delta Q$	$\frac{\Delta\Delta Q}{\Delta Q}$ in %	ΔQ_{add}	$\Delta\Delta Q$	$\frac{\Delta\Delta Q}{\Delta Q_{add}}$ in %	ΔQ_{add}	$\Delta\Delta Q$	$\frac{\Delta\Delta Q}{\Delta Q_{add}}$ in %
0·8	1·0	−0·1	−10	1·2	0·2	17	2·8	0	0
1·6	1·1	0·1	9	1·3	0·3	23	2·9	0·5	17
2·6	1·3	0·1	8	1·5	0·2	13	3·1	0·6	19
3·5	1·4	0·1	7	1·6	0·4	25	3·2	1·4	44
4·6	1·4	0·1	7	1·6	0·9	56	3·2	2·2	69

Tabelle 6. Abweichungen von der Additivitätseigenschaft der Q-cal/g-Werte für Kohle in Isobutylalkohollösungen.

Konzentration des Elektrolyten in Mol pro Liter	Konzentration des Alkohols in Mol pro Liter					
	0·0146			0·0292		
	ΔQ_{add}	$\Delta\Delta Q$	$\frac{\Delta\Delta Q}{\Delta Q_{add}}$ in %	ΔQ_{add}	$\Delta\Delta Q$	$\frac{\Delta\Delta Q}{\Delta Q_{add}}$ in %
0·8	1·4	−0·2	−14	2·8	0·3	11
1·6	1·5	−0·2	−13	2·9	1·2	41
2·6	1·7	0·1	6	3·1	1·3	42
3·5	1·8	0·3	17	3·2	1·9	59
4·6	1·8	0·6	33	3·2	1·7	53

Wenn man Q für die Elektrolytlösungen durch Q_{el}, für die Lösungen von Isopropyl- und Isobutylalkohol in Wasser durch Q_{oas} und für Wasser durch Q_{H_2O} bezeichnet, so zeigt $\Delta Q_{el} = Q_{el} - Q_{H_2O}$ die Erhöhung der Benetzungswärme bei Anwesenheit von $NaCl$ und $\Delta Q_{oas} = Q_{oas} - Q_{H_2O}$ die Erhöhung der Benetzungswärme unter Berücksichtigung der Anwesenheit der Moleküle des oberflächenaktiven Stoffes und die additive Erhöhung des Wärmeeffektes wird

$$\Delta Q_{add} = \Delta Q_{el} + \Delta Q_{oas}$$

sein.

Wollen wir die Benetzungswärmen für Lösungen oberflächenaktiver Stoffe, wenn als Lösungsmittel Elektrolytlösungen dienen, durch $Q_{o\,a\,S+el}$ bezeichnen.

Alsdann wird die Erhöhung der Benetzungswärme der Kohle in den gegebenen Lösungen im Verhältnis zu Wasser sich wie folgt ausdrücken:

$$\Delta Q_{o\,a\,S+el} = Q_{o\,a\,S+el} - Q_{H_2O}.$$

Bei Vorhandensein der Additivität müsste der Wert der Erhöhung der Benetzungswärme unter dem Einfluss sowohl des Elektrolyten als auch des oberflächenaktiven Stoffes

$$\Delta Q_{o\,a\,S+el} = \Delta Q_{add}$$

sein.

Aus den Tabellen 5 und 6 ist zu sehen, dass die Abweichung von der Additivitätseigenschaft

$$\Delta\,\Delta Q = \Delta Q_{o\,a\,S+el} - \Delta Q_{add}$$

die absolute Grösse 2·2 cal/g und 69% des Wertes von ΔQ_{add} erreicht.

Daher kann man als bewiesen annehmen, dass die Benetzungswärme Q in Lösungen oberflächenaktiver Stoffe in Anwesenheit eines Elektrolyten bedeutend grösser ist als das der Additivität entsprechen würde. Bei einer Konzentration des Elektrolyten bis zu 0·8 Mol/Liter ist die Abweichung von der Additivität innerhalb der Fehlergrenze des Experiments 0. Bei einer *NaCl*-Konzentration von 4·6 Mol/Liter ist sie maximal für die gegebenen Konzentrationen des oberflächenaktiven Stoffes.

Folglich absorbieren hydrophobe Systeme oberflächenaktive Stoffe unter dem Einfluss des Elektrolyten in verstärktem Masse (was unter anderem von grosser Bedeutung für die Erscheinungen der Imprägnierung ist).

Die hier untersuchten Erscheinungen sind mit den analogen Erscheinungen der Erhöhung der Oberflächenaktivität bei Zufügung eines Elektrolyten eng verbunden.

Wenn man die Kurven, welche die Benetzungswärmen als Funktion der *NaCl*-Konzentration geben, mit den Isothermen der Adsorption derselben Lösungen, die nach den Daten ihrer Oberflächenspannung auf der Grenze Lösung—Luft[1]) (Fig. 5 und 6 und Tabelle 7)

[1]) Die Daten für die Berechnung der Adsorptionsisothermen wurden aus der Arbeit von W. K. Sementschenko genommen und zwar für Isopropylalkohol (Fig. 5) aus der zitierten Arbeit, für Isobutylalkohol (Fig. 6 und Tabelle 7) aus einer noch nicht veröffentlichten Arbeit.

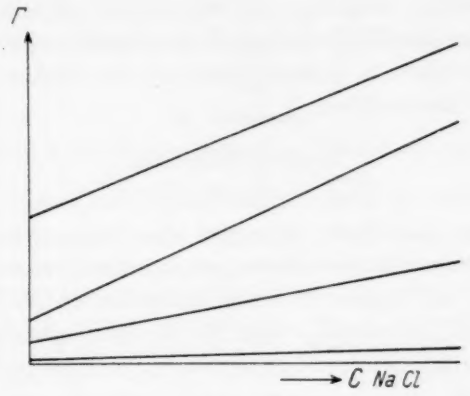


Fig. 5.

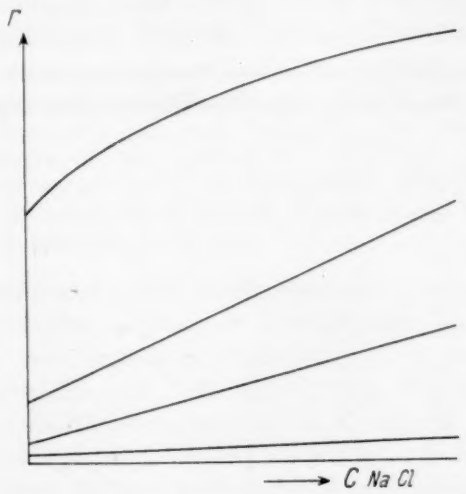


Fig. 6.

Tabelle 7. Werte der Adsorption des Isobutylalkohols bei Einführung eines Elektrolyten. $\Gamma_{\text{Tab}} = \Gamma_{\text{wahr}} \cdot 10^{12}$.

Konzentration des Isobutylalkohols in Mol pro Liter	Konzentration von *NaCl* in Mol pro Liter Lösungsmittel				
	0	1	2	3	4
	Γ-Werte				
0·00029	9	13	15	21	22
0·00177	31	66	105	144	182
0·00354	85	144	212	276	354
0·02827	337	451	516	558	588

konstruiert wurden, vergleicht, so beobachten wir einen bestimmten Parallelismus in den Veränderungen der Benetzungswärme und der Grösse der Adsorption in Abhängigkeit von der Veränderung der Konzentration des Elektrolyten.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Benetzungswärmen der Kohle mit wässerigen *NaCl*-Lösungen, wässerigen Lösungen von Isopropyl- und Isobutylalkohol und schliesslich mit wässerigen Lösungen von Isopropyl- und Isobutylalkohol in Gegenwart eines Elektrolyten (*NaCl*) untersucht.

2. Es wurde festgestellt, dass die Benetzungswärme des hydrophoben Systems (Kohle) mit oberflächenaktiven Lösungen bei Zufügung eines Elektrolyten steigt, und zwar mit grossen Abweichungen von der Additivitätseigenschaft.

3. Die beobachtete Erhöhung der Benetzungswärme wird qualitativ durch eine Formel erklärt, die unter Voraussetzung einer Vergrösserung des durchschnittlichen verallgemeinerten Momentes des Lösungsmittels bei Einführung eines Elektrolyten abgeleitet ist.

Zur Theorie mehrfacher Bindungen.

Von

A. Burawoy.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Leipzig.)

(Eingegangen am 16. 8. 33.)

Aus optischen Untersuchungen ist gefolgert worden, dass organische Verbindungen mit mehrfachen Bindungen in verschiedenen elektronenisomeren Zuständen auftreten: Als Biradikale (I), als Moleküle mit ausgebildetem konjugierten System (II) oder als gesättigte, den gewöhnlichen Strukturformeln entsprechende Moleküle (III). Hierdurch finden alle Eigenschaften dieser Verbindungen ihre Erklärung. Auf Biradikale und Moleküle mit ausgebildetem konjugierten System sind nicht nur die im Spektralgebiet von etwa 200 bis 800 mμ auftretenden (R- und K-) Banden, sondern auch die grosse Reaktionsfähigkeit der Verbindungen mit mehrfachen Bindungen zurückzuführen. — Aus der Konzentration an Biradikalmolekülen in diesen Gleichgewichten elektronenisomerer Moleküle errechnet sich mit Hilfe des Exponentialsatzes $C = e^{-\frac{q}{RT}}$, dass der Energieunterschied zwischen Biradikalmolekülen und gesättigten Molekülen, d. h. die Aufspaltungsenergie der zweiten bzw. dritten Bindungen der mehrfachen Bindungen bei den verschiedenen Verbindungen zwischen 2·5 und 9·0 kcal schwankt. Diese geringen Aufspaltungsenergien erklären die grosse Reaktionsfähigkeit der „ungesättigten" Bindungen, die bisher ihrer Auffassung als mehrfache Bindungen zu widersprechen schien.

Aus Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Konstitution organischer Verbindungen ist kürzlich[1]) gefolgert worden, dass organische Verbindungen mit mehrfachen Bindungen Gleichgewichte von elektronenisomeren Molekülen darstellen. Diese treten auf als Biradikalmoleküle (I) und als Moleküle mit ausgebildetem konjugierten System (II), in welchen Zuständen sie ein „gelockertes" Elektron enthalten und infolgedessen im Spektralgebiet von etwa 200 bis 800 mμ absorbieren. Ausserdem können sie als gesättigte, den gewöhnlichen Strukturformeln entsprechende Moleküle (III) auftreten, die kein „gelockertes" Elektron enthalten und in obigem Spektralgebiet nicht absorbieren[2]).

(I) $E = E' - E'' - E'''$ (II) $E = E' - E'' - E'''$ (III) $E = E' - E'' - E'''$.

[1]) A. Burawoy, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 474. 1931; **65**, 944. 1932. J. prakt. Ch. (2) **135**, 149. 1932. Z. physikal. Ch. (A) **164**, 1. 1933. Z. wiss. Phot. **32**, im Druck. 1933. [2]) Siehe hierzu die gleichzeitig erscheinende Arbeit, A. Burawoy, Z. wiss. Phot. **32**, im Druck. 1933.

Dieses Ergebnis bringt gleichzeitig eine weitgehende Klärung des Fragenkomplexes, der durch die grosse Reaktionsfähigkeit der Verbindungen mit mehrfachen Bindungen bedingt ist. Wie kürzlich[1] gezeigt, verläuft die Addition an mehrfache Bindungen bei zahlreichen Reaktionen unter direkter Anlagerung an die ungesättigten Atome der Biradikalmoleküle, deren Sättigungsgrad für die Additionsgeschwindigkeit entscheidend ist. Weiterhin findet die bisher unerklärte Tatsache, dass organische Verbindungen mit benachbarten Doppelbindungen nicht nur an den Enden eines solchen Systems benachbarter Doppelbindungen, sondern auch in 1, 2-Stellung addieren können, ihre Erklärung, da je nach der Eigenart der „Addenden", sowie den äusseren Bedingungen die *R*- oder die *K*-Moleküle in Reaktion treten können[2].

Vor allem aber wird, wie im folgenden näher ausgeführt sei, die Tatsache der grossen Additionsfähigkeit sogenannter mehrfacher Bindungen, die bisher stets der „Auffassung der mehrfachen Bindungen" Schwierigkeiten bereitet hat, verständlich; denn bisher war nicht einzusehen, warum die zweiten bzw. dritten Bindungen mehrfacher Bindungen wesentlich leichter reagieren als die einfachen Bindungen. Man hat zwar wiederholt die Tatsache hervorgehoben, dass die aus Verbrennungswärmen folgende Bildungsenergie der einfachen $C-C$-Bindung etwa 70 kcal, die der doppelten $C=C$-Bindung dagegen nur etwa 125 kcal beträgt, und glaubte in der geringeren Bildungsenergie der zweiten Bindung ($125-70=55$ kcal) die Ursache ihrer grösseren Reaktionsfähigkeit sehen zu können[3].

Allein eine Bindungsenergie von 55 kcal oder ähnlicher Grössenordnung vermag keineswegs die grosse, oft radikalähnliche Reaktionsfähigkeit der zweiten Bindung der $C=C$-Gruppe zu erklären; vor allem aber ist die geringere Bildungswärme der zweiten bzw. dritten Bindung nur auf die $C=C$- bzw. $C\equiv C$-Gruppe beschränkt. Bei den übrigen Atomgruppen sind die Bildungsenergien der zweiten bzw. dritten Bindungen mindestens ebenso gross, im allgemeinen sogar grösser als die der einfachen Bindungen. Hierauf ist bereits kürzlich von N. V. Sidgwick[4] hingewiesen worden. Die folgenden relativen Werte der Bildungsenergien dieser Bindungen sind einer Zusammenstellung dieser Arbeit entnommen:

---

[1] A. Burawoy, Z. physikal. Ch. (A) **164**, 1. 1933. [2] Siehe hierzu A. Burawoy, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 474. 1931; **65**, 947. 1932. [3] J. Thiele, Lieb. Ann. **306**, 92. 1899. A. Baeyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 2280. 1885. [4] N. V. Sidgwick, L. E. Sutton und W. Thomas, J. chem. Soc. London **1933**, 406.

$C-C$ 1	$N-N$ 1	$C-N$ 1	$C-O$ 1	$C-S$ 1
$C=C$ 1·8	$N=N$ 2·4	$C=N$ 2	$C=O$ 2·3	$C=S$ 2·2
$C\equiv C$ 2·3	$N\equiv N$ 5·8	$C\equiv N$ 3·4		

In der Tatsache, dass die Bindungsenergien der mehrfachen Bindungen in ihrer Grössenordnung das doppelte bzw. dreifache der entsprechenden einfachen Bindungen betragen, ist zweifellos eine neue wichtige Stütze für die Auffassung der „ungesättigten" Bindungen als mehrfache Bindungen zu sehen[1]). Unverständlich bleibt aber nach wie vor die grosse Additionsfähigkeit der mehrfachen Bindungen; denn diese müsste danach ebenso gering sein wie die einfacher Bindungen. Die Versuche mit Hilfe bildlicher Vorstellungen wie der Spannungstheorie oder der Theorie der Partialvalenzen, die grosse Additionsfähigkeit der ungesättigten Bindungen mit ihrer Auffassung als mehrfache Bindungen in Einklang zu bringen, umgehen nur die Hauptschwierigkeit, den Widerspruch der Additionsfähigkeit zu den oben erwähnten Energieverhältnissen und bringen keineswegs eine Klärung des Problems der ungesättigten Bindungen.

Im folgenden wird gezeigt werden: Die aus der Differenz der Bindungsenergien einfacher und mehrfach gebundener Atomgruppierungen gewonnenen Bildungsenergien bzw. Aufspaltungsenergien der zweiten bzw. dritten Bindungen sind unrichtig. Die wirklichen Aufspaltungsenergien sind wesentlich geringer. Sie schwanken zwischen etwa 2·5 und 9·0 kcal bei den verschiedenen Verbindungen.

Wir können die Mengen der sich in den Molekülgleichgewichten von Verbindungen mit mehrfachen Bindungen befindlichen Biradikalmoleküle auf Grund der Dispersionstheorien aus der Breite und Intensität der zugehörigen R-Banden genau, aber auch bereits aus der Intensität dieser Banden allein in ihrer Grössenordnung bestimmen[2]).

[1]) Da die Menge der Biradikalmoleküle im Gleichgewicht der Elektronenisomeren sehr gering, im allgemeinen unter 1% ist, sind diese für die Verbrennungswärme praktisch ohne Bedeutung. [2]) In letzterem Falle wird die Annahme gemacht, dass bei $\varepsilon = 100000$ von jedem Molekül der untersuchten Verbindung ein Elektron an der Absorption in dieser Bande teilnimmt, und dass Intensität der Bande (charakterisiert durch den Extinktionskoeffizient ε) und Molekülzahl (charakterisiert durch die Anzahl der Dispersionselektronen) praktisch proportional abnimmt. Hierbei kann es sich natürlich schon deshalb nur um grössenordnungsmässige Werte handeln, da die möglicherweise verschiedene Breite der Banden unberücksichtigt bleibt. Näheres siehe A. Burawoy, Z. wiss. Phot. **32**, im Druck, 1933 und Anm. 4 auf Seite 396.

Da es sich zweifellos um thermodynamische Gleichgewichte von Molekülen bzw. Zuständen verschiedenen Energiegehaltes handelt, so ist die Feststellung der Energieunterschiede in einer für folgende Ausführungen genügenden Genauigkeit mit Hilfe des vereinfachten Energieverteilungssatzes $C = e^{-\frac{q}{RT}}$ möglich.

Ist $C = \frac{c_{bi}}{c_n}$ das Verhältnis der Biradikalmoleküle zu den gesättigten, den gewöhnlichen Strukturformeln entsprechenden Molekülen, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, q_{bi-n} die Energiedifferenz zwischen Biradikalmolekülen und den „gesättigten" Molekülen, so folgt $C = \frac{c_{bi}}{c_n} = e^{-\frac{q_{bi-n}}{RT}}$.

Bei den bisher bekannten Spektren organischer Verbindungen variiert der Extinktionskoeffizient ε der R-Banden (der Banden der Biradikale) im allgemeinen zwischen 1000 und 0·01. Beispielsweise ist ε für die R-Bande des Acetons etwa 15·8[1]), für die des Trimethyläthylens in Hexan etwa 0·06[2]), für die des *pp'*-Tetramethyl-diaminothiobenzophenons in Chloroform etwa 1500[3]). Danach schwankt die Menge der Biradikale (der Moleküle, die R-Chromophore ausgebildet enthalten) ungefähr zwischen 10^{-2} und 10^{-7} der gesamten Molekülzahl[4]). Nimmt man an, dass sämtliche übrigen Moleküle gesättigt sind[5]), so ergibt sich, wenn man als absolute Temperatur 290°, also Zimmertemperatur einsetzt:

$$\frac{c_{bi}}{c_n} = e^{-\frac{q_{bi-n}}{RT}};$$

$$q_{bi-n} = -2{\cdot}3 \cdot RT \cdot \log \frac{c_{bi}}{c_n} = -2{\cdot}3 \cdot 2 \cdot 290 \cdot -2 = 2{\cdot}67$$

$$= -2{\cdot}3 \cdot RT \cdot \log \frac{c_{bi}}{c_n} = -2{\cdot}3 \cdot 2 \cdot 290 \cdot -7 = 9{\cdot}34.$$

Der Energieinhalt der Biradikalmoleküle ist somit bei den verschiedenen Verbindungen um rund 2·5 bis 9·0 kcal grösser als der

---

[1]) V. Henri, Études de Photochimie. Paris 1919, S. 75. [2]) H. Lüthy, Z. physikal. Ch. **107**, 285. 1923. Diese R-Bande zeigt von allen bisher gemessenen R-Banden die geringste Intensität. [3]) A. Burawoy, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 3163. 1930. Diese R-Bande zeigt von allen bisher gemessenen R-Banden die grösste Intensität. [4]) Da für die vorliegende Untersuchung nur grössenordnungsgemässe Genauigkeit erforderlich ist, sind diese Werte aus den Bandenintensitäten abgeschätzt. Sie stehen, soweit berechnet, in guter Übereinstimmung mit den genaueren Berechnungen der Dispersionselektronen. [5]) Hierbei wird das Vorhandensein von Molekülen mit ausgebildetem konjugierten System vernachlässigt. Da deren Energieinhalt, wie an anderer Stelle gezeigt werden soll, nur relativ wenig von dem der „gesättigten" Moleküle abweicht, so ist diese Vernachlässigung für unsere qualitativen Berechnungen ohne Bedeutung.

Energieinhalt der „gesättigten" Moleküle[1]). Dies steht in bester Übereinstimmung mit der Tatsache, dass die Aufspaltungsenergien von solchen Bindungen, die bei gewöhnlicher Temperatur leicht aufgespalten werden, unter 15 kcal liegen[2]). Die aus den optischen Gesetzmässigkeiten gezogene Folgerung, dass die die *R*-Banden hervorrufenden Energiezustände Biradikal-Struktur besitzen, findet in den Energieverhältnissen eine neue unabhängige Stütze. Gleichzeitig erklären diese geringen Aufspaltungsenergien die bisher unverständliche, grosse, oft den Radikalen ähnliche Reaktionsfähigkeit mehrfacher Bindungen.

Es ist bemerkenswert, dass danach die Aufspaltungsenergien der zweiten Bindungen von Doppelbindungsgruppen nicht, wie fast allgemein auf Grund von Verbrennungswärmen aus der Differenz der Bindungsenergien der doppelten und einfachen Bindungen gefolgert wird, 55 kcal im Falle der $C=C$-Bindung, 96 kcal im Falle der $C=O$-Bindung usw. oder ähnlich grosse Werte betragen, sondern nur etwa 2·5 bis 9·0 kcal. Es tritt somit innerhalb der Biradikalmoleküle eine Verfestigung von Bindungen ein, d. h. die Biradikalmoleküle sind wesentlich energieärmer als bei Annahme der Additivität der Bindungsenergien zu erwarten wäre. Charakteristisch für dieses Verhalten der Biradikalmoleküle ist zweifellos das Vorhandensein zweier freier Valenzen an benachbarten Atomen.

In diesem Abweichen von der Additivität der Bindungsenergien nehmen die mehrfachen Bindungen aber keineswegs eine Sonder-

[1]) Hierbei handelt es sich selbstverständlich um Durchschnittswerte, da der Energieinhalt von Molekülen gleicher Elektronenanordnung bekanntlich etwas variieren kann. [2]) Nach den Untersuchungen von ST. GOLDSCHMIDT und J. BADER (Lieb. Ann. **473**, 137. 1929) u. K. ZIEGLER u. L. EWALD (Lieb. Ann. **473**, 163. 1929) beträgt beispielsweise die Energie für die Dissoziation verschiedener Tetrazane in Hydrazyle (I) 6 bis 18 kcal und für die Dissoziation des Hexaphenyläthans in Triphenylmethyl (II) etwa 11·5 kcal. Da die Dissoziationsenergien aus den verschiedenen Gleichgewichtskonstanten bei wechselnden Temperaturen bestimmt werden, so sind bisher nur solche Tetrazane und Äthane untersucht worden, die in Lösung teilweise dissoziiert sind. Für solche Verbindungen, die in Lösung quantitativ gespalten sind, wie Hexa-biphenylyl-äthan (III) oder Tetraphenyl-di-trinitrophenyltetrazan (IV) werden selbstverständlich die Dissoziationsenergien noch kleiner sein.

I. $Ar_2N-N-COR \rightleftarrows 2\,Ar_2N-N-COR$

II. $(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_3C-$

III. $(C_6H_5-C_6H_4)_3C-C(C_6H_4-C_6H_5)_3$

IV. $(C_6H_5)_2-N-N-C_6H_2(NO_2)_3$
$(C_6H_5)_2-N-N-C_6H_2(NO_2)_3$

stellung ein, wie man vermuten könnte. Vielmehr ist die bisher allgemein angenommene Konstanz (Additivität) der Bindungsenergien nur bei „gesättigten" Molekülen annähernd erfüllt[1]). Sie geht stets verloren, wenn in einem Molekül Atome in einer niedrigeren Wertigkeitsstufe, d. h. mit freien unabgesättigten Valenzen vorhanden sind. Solche Moleküle sind stets wesentlich energiereicher oder energieärmer als normalerweise zu erwarten wäre, d. h. das Vorhandensein unabgesättigter Valenzen (bzw. Valenzelektronen) wirkt stets verfestigend oder lockernd auf die übrigen Bindungen[2]).

Nur in wenigen in Tabelle 1 aufgeführten Fällen sind die Abspaltungsenergien von Atomen aus „gesättigten" Molekülen grösser als normal, erfolgt also in den entstehenden „ungesättigten" Molekülen eine Lockerung der sonstigen Bindungen.

Tabelle 1.

Reaktion	Abspaltungsenergie	
	experimentell	normal
$CH_4 = CH_3 + H$	etwa 120 kcal	90 kcal[3])
$COCl_2 = COCl + Cl$	„ 97 „	73 „ [4])
$COH_2 = COH + H$	„ 107 „	90 „ [5])

Im allgemeinen bewirkt aber nach Tabelle 2 die Abtrennung von Atomen aus „gesättigten" Molekülen innerhalb der entstehenden „ungesättigten" Moleküle eine Verfestigung der übrigen Bindungen; diese Abspaltungsenergien sind also kleiner als normalerweise anzunehmen wäre.

Zum Schluss sei darauf hingewiesen, dass die hier entwickelte Auffassung eine beträchtliche Temperaturabhängigkeit der Isomeren-Gleichgewichte und also auch der Absorption, in unserem Falle der R-Banden erwarten lässt. Zur Nachprüfung dieser Forderung wären quantitative Absorptionsmessungen bei wechselnden

[1]) Abweichungen bis etwa 10 kcal und sogar mehr treten allerdings bereits auch hier oft auf. Vgl. z. B. K. Fajans, Z. physikal. Ch. **99**, 404. 1921 (Tabelle 3). [2]) Gleichbedeutend damit ist, dass der Herantritt eines neuen Atoms die Festigkeit der übrigen Bindungen stark beeinflusst. [3]) R. Mecke, Z. Elektrochem. **36**, 594. 1930. Wahrscheinlich ist auch die Abtrennungsarbeit des ersten Wasserstoffatoms bei Wasser etwas grösser als die halbe Abtrennungsarbeit beider Wasserstoffatome (siehe R. Mecke, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 112. 1930). [4]) R. Mecke, Z. Elektrochem. **36**, 611. 1930. Nach M. Bodenstein (Z. Elektrochem. **36**, 611. 1930) beträgt die Abspaltungsenergie nur 75 kcal. [5]) R. Mecke, Z. Elektrochem. **36**, 595. 1930.

Tabelle 2.

Reaktion	Abspaltungsenergie	
	experimentell	normal
$CO_2 = CO + O$	etwa 130 kcal	180 kcal [1]
$SO_3 = SO_2 + O$	„ 85 „	116 „ [1]
$CS_2 = CS + S$	„ 70 „	125 „ [1]
$NO_2 = NO + O$	„ 77 „	113 „ [1]
$COCl = CO + Cl$	„ −12 „	73 „ [2]
$COH = CO + H$	„ − 4 „	90 „ [3]
$(C_6H_5)_3C{-}C(C_6H_5)_3 = 2(C_6H_5)_3C{-}$	„ 11,5 „	70 „ [4]
$(C_6H_5)_2N{-}N{-}CO{-}C_6H_5$ $(C_6H_5)_2N{-}N{-}CO{-}C_6H_5$ $= 2(C_6H_5)_2N{-}N{-}CO{-}C_6H_5$	„ 9 „	37 „ [5]

Temperaturen und genaue Berechnungen der Dispersionselektronen erforderlich. Eindeutige Untersuchungen dieser Art bei organischen Verbindungen liegen bisher nicht vor. Doch sind qualitative Beobachtungen, die in unserem Sinne gedeutet werden können und auch gedeutet worden sind, bereits bekannt. So hat G. Scheibe[6]) darauf hingewiesen, dass nach B. Gudden die Bande sehr geringer Intensität ($\lambda = 302$ mμ, $\log \varepsilon = 0{\cdot}8$) der festen Alkalinitrate, die der R-Bande im Spektrum des Nitromethans[7]) entsprechen wird, mit sinkender Temperatur immer mehr und mehr verschwindet. Nach A. Schönberg[8]) erleidet die Farbe einer ätherischen Lösung des Diphenyldiazomethans bei der Temperatur der flüssigen Luft neben einer geringen Ultraviolettverschiebung auch eine starke Intensitätsabnahme. Ebenso hellt sich nach A. Schönberg und E. Bergmann[9]) die Farbe verschiedener Thioketone mit abnehmender Temperatur auf. Eine Reihe weiterer Beispiele haben neuerdings gleichfalls A. Schönberg[10]) und E. Bergmann[11]) auf-

[1]) R. Mecke, Z. Elektrochem. **36**, 589. 1930. [2]) R. Mecke, Z. Elektrochem. **36**, 611. 1930. Nach M. Bodenstein (loc. cit.) beträgt diese Abspaltungsenergie + 10 kcal. [3]) R. Mecke, Z. Elektrochem. **36**, 589. 1930. Siehe auch W. Frankenburger, Z. Elektrochem. **36**, 757. 1930. [4]) K. Ziegler und L. Ewald, Lieb. Ann. **473**, 163. 1929. [5]) St. Goldschmidt und J. Bader, Lieb. Ann. **473**, 137. 1929. Über die Bindungsenergie der einfachen $N{-}N$-Bindung vgl. N. V. Sidgwick, L. E. Sutton und W. Thomas, J. chem. Soc. London **1933**, 406. [6]) G. Scheibe, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1330. 1926. Dies ist inzwischen auch von H. Schaumann (Z. Physik **78**, 186. 1932) bestätigt worden. H. Schaumann glaubt allerdings zufolge ihren qualitativen Messungen, dass der Effekt nicht so gross ist, wie er zufolge unserer Auffassung zu erwarten wäre. Doch ist diese Frage nur durch quantitative Messungen und Berechnungen der Dispersionselektronen eindeutig zu entscheiden. [7]) A. Burawoy, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 3156. 1930. [8]) A. Schönberg und L. v. Vargha, Lieb. Ann. **483**, 176. 1930. [9]) E. Bergmann, M. Magat und D. Wagenberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2578. 1930. [10]) A. Schönberg und O. Schütz, Ber. Dtsch chem. Ges. **61**, 478. 1928. A. Schönberg und S. Nickel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2323. 1931. [11]) E. Bergmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 34. 1933. Siehe auch die hier zitierten früheren Arbeiten.

geführt, worauf hier nur verwiesen werden kann. Alle diese Beispiele bedürfen allerdings einer Bestätigung durch genauere optische Messungen; denn bei jedem einzelnen Beispiel muss zumindestens die Möglichkeit, dass die Temperaturabhängigkeit der Absorption nur auf einer Wellenlängenverschiebung oder auch einer Dimerisierung des Moleküls beruht, ausgeschlossen werden.

Zusammenfassung.

Aus optischen Untersuchungen ist gefolgert worden, dass organische Verbindungen mit mehrfachen Bindungen in verschiedenen elektronenisomeren Zuständen auftreten, die sich chemisch eindeutig definieren lassen. Sie treten als Biradikale oder als Moleküle mit ausgebildetem konjugierten System auf, welche Moleküle je ein im Spektralgebiet von etwa 200 bis 800 mμ absorbierendes Elektron enthalten; ausserdem als gesättigte, den gewöhnlichen Strukturformeln entsprechende Moleküle, denen ein derartiges Elektron fehlt und die infolgedessen im allgemeinen optisch nicht nachweisbar sind, deren Existenz aber indirekt abgeleitet werden konnte.

In vorliegender Arbeit sind die Mengen an Biradikalmolekülen bei organischen Verbindungen mit mehrfachen Bindungen aus der Intensität (und Breite) ihrer R-Banden berechnet worden. Aus dem Verhältnis zwischen diesen Biradikalmolekülen und den „gesättigten", den gewöhnlichen Strukturformeln entsprechenden Molekülen ist alsdann mit Hilfe des Exponentialsatzes $C = e^{-\frac{q}{RT}}$ ihr (durchschnittlicher) Energieunterschied festgestellt worden.

Dieser beträgt bei den verschiedenen Verbindungen rund 2·5 bis 9·0 kcal. Diese Werte entsprechen tatsächlich den Aufspaltungsenergien von solchen Bindungen, die bereits bei gewöhnlicher Temperatur leicht zur Aufspaltung neigen.

Die aus den optischen Gesetzmässigkeiten gezogene Folgerung, dass die die R-Banden hervorrufenden Energiezustände Biradikalstruktur besitzen, findet somit in den energetischen Verhältnissen eine Stütze.

Diese geringen Aufspaltungsenergien mehrfacher Bindungen erklären gleichzeitig die bisher der „Auffassung der mehrfachen Bindungen" widersprechende grosse Reaktionsfähigkeit der „ungesättigten" Bindungen.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Dichte von aggressiven Flüssigkeiten unter hohem Druck, im besonderen der kritischen Dichte von Stickstofftetroxyd.

Von

K. Bennewitz und J. J. Windisch.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 7. 33.)

Mit Hilfe einer magnetisch regulierten Auftriebsmethode wird die MATHIAS-CAILLETET-Kurve von N_2O_4 gemessen und die kritische Dichte zu 0·570 bestimmt.

Das Prinzip der Methode.

Die für andere Zwecke benötigte kritische Dichte des Stickstofftetroxyds ist in der Literatur nur schätzungsweise mit 0·66 angegeben[1]). Dichte-Temperaturkurven des gesättigten Zustandes von N_2O_4 sind im Gebiet von 0° bis 60° C von A. MITTASCH und Mitarbeiter[2]) gemessen worden; sie fehlen indessen für das Temperaturgebiet zwischen 60° bis 158·2° C (T_k). Um diese Lücke auszufüllen, wurde eine neue Messung unternommen, die in Anbetracht der aggressiven Eigenschaft von N_2O_4, sowie des erheblichen kritischen Druckes ($P_k \sim 100$ Atm.) zur Ausbildung einer neuen Methode führte.

Die bisherigen Methoden der Dichtebestimmung benutzen entweder angreifbare Materialien, *Hg* und dergleichen, oder sind nur für kleinere Drucke verwendbar. Zur Umgehung dieser Schwierigkeiten verwendeten wir als Prinzip den hydrostatischen Auftrieb, kombiniert mit magnetischer Regulierung.

Wir teilen diese Methode hier ausführlicher mit, weil sie infolge ihrer Einfachheit und nicht unbeträchtlichen Genauigkeit auch auf andere Substanzen übertragen werden könnte.

In einem lotrecht gestellten kapillaren Druckrohr aus Glas, wie es zur optischen Bestimmung der kritischen Temperatur verwendet wird, befindet sich ausser der in annähernd kritischer Füllung enthaltenen Flüssigkeit noch ein Schwimmersystem. Dasselbe besteht aus einem abgeschlossenen, hohlen Glaszylinderchen mit einem darin starr befestigten kleinen Eisenkern. Dieser dient dazu, vermittels einer

[1]) NADEJDINE, Beibl. **9**, 721. 1888. [2]) A. MITTASCH, E. KUSS u. H. SCHLÜTER, Z. anorg. Ch. **159**, 29. 1927.

aussen angebrachten Magnetisierungsspule die scheinbare Masse des Schwimmers zu variieren.

Benutzt man einen solchen Schwimmkörper mit dem Volumen (v_0) und dem mittleren spez. Gewicht (δ_0), das im ganzen Temperaturbereich grösser als die jeweilige Dichte (δ_t^{fl}) der verwendeten Flüssigkeit ist, so ist sein Auftrieb gleich $v_0 \cdot \delta_t^{fl}$ und seine scheinbare Masse

$$m_s = v_0 \delta_0 - v_0 \delta_t^{fl} > 0; \tag{1}$$

der Körper ruht also am Boden der Kapillaren.

Wird nun durch die Magnetspule ein Strom (i) geschickt, so wird die Auftriebskraft proportional i^2 vergrössert und die scheinbare Masse m_s verkleinert; es gilt

$$m_s = v_0 \delta_0 - (v_0 \delta_t^{fl} + \alpha i^2) \ (\alpha = \text{empirischer Faktor}). \tag{2}$$

Für

$$m_s = 0, \text{ also } \alpha i_g^2 = v_0(\delta_0 - \delta_t^{fl}) \tag{3}$$

wird der Schwimmer plötzlich zu steigen beginnen, und zwar, da das Magnetfeld inhomogen ist, nicht differentiell, sondern um ein ähnliches Stück. Dieses Labilwerden des Schwimmersystems ist nun durch Einengung von i_g sehr genau zu bestimmen, so dass sich das δ_t^{fl} aus Gleichung (3) mit beträchtlicher Genauigkeit ermitteln lässt, sobald der Faktor α durch eine Eichung bekannt ist.

Diese Genauigkeit wird um so grösser, je kleiner die Differenz $\delta_0 - \delta_t^{fl}$ gewählt wird; zugleich verengert sich aber auch der Messbereich. Mit demselben System gemessen, wird die Empfindlichkeit mit abnehmendem δ_t^{fl} (zunehmender Temperatur) kleiner; man wird δ_0 deshalb nur wenig grösser wählen als $\delta_{t\,max}^{fl}$.

Um neben δ_t^{fl} auch die dazugehörigen δ_t^{gas} zu erhalten, bedarf es der Kenntnis der den δ_t^{fl}-Werten der Flüssigkeitsphase entsprechenden Volumen. Dieselben werden aus den Meniscushöhen festgestellt; ausserdem müssen der Füllungsgrad, das Volumen und der Querschnitt der Versuchsröhre bekannt sein. Eine hinreichende Genauigkeit der δ_g-Bestimmung ist natürlich nur in Gebieten nicht zu kleiner δ_g, also bei höheren Temperaturen zu erwarten.

Die so aufgenommenen korrespondierenden δ_t-Werte für die Flüssigkeits- und Gasphase wurden zum Kurvenbild nach Mathias-Cailletet vereinigt; aus der gradlinigen Extropolation der Mittellinie bis zum Schnittpunkt mit der kritischen Temperaturordinate wurde der δ_k-Wert konstruiert.

Bei dieser Methode kommt die zu messende aggressive Flüssigkeit nur mit Glas oder Quarz in Berührung. Ferner erlaubt sie bei zugleich hohen Temperaturen und Drucken bequem zu arbeiten; weiter lässt sich mit ihr die kritische Temperatur ermitteln. Ein weiterer Vorteil besteht in der Möglichkeit die Füllung automatisch durchzurühren.

Die magnetische Hysterese eines Weicheisenkernes hat auf die Reproduzierbarkeit der Methode störenden Einfluss. Es wird deshalb an Stelle desselben ein permanenter Magnet verwendet. Der Einfluss der magnetischen Permeabilität der zur Verwendung gelangten Eichflüssigkeiten bzw. des N_2O_4 selbst ist viel zu gering; er liegt ausserhalb der Messgenauigkeit der Methode.

Es folgt zunächst die Beschreibung der Apparatur.

Beschreibung der Apparatur.

Der Apparat (Fig. 1) bestand aus der kapillaren Versuchsröhre (R) aus Glas oder Quarz, die ausser dem Schwimmer (S) das flüssige N_2O_4 in etwa kritischer Füllung eingeschlossen enthielt. Die Versuchsröhre befand sich in dem Messingrohr (M) (Wandstärke 2 mm), welche zugleich einen schnelleren Temperaturausgleich vermittelte.

Der untere Teil von M trug die 3·5 cm starke, 6 cm lange Magnetisierungsspule (Sp) (Widerstand etwa 20 Ohm, 14 Wicklungslagen zu je 85 Windungen); sie war mit einem 0·5 mm starken Aldradraht[1]) sorgfältig gewickelt und diente zur Erzeugung eines geeigneten magnetischen Kraftfeldes. Der aus einem

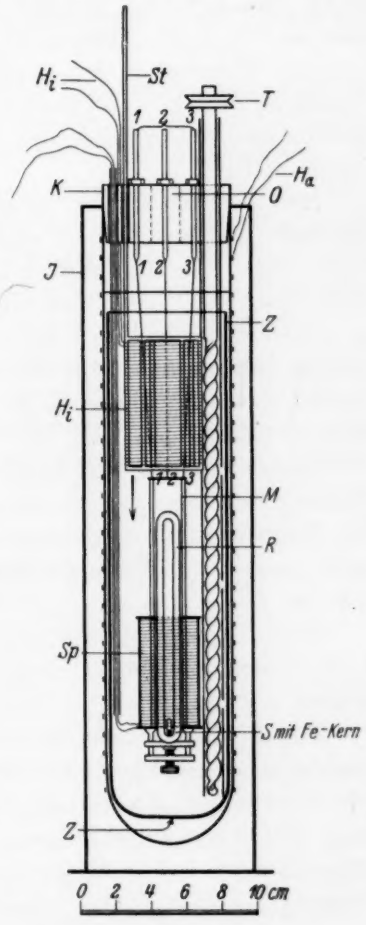


Fig. 1.

[1]) Ein mit Al_2O_3 isolierter Al-Draht; diese Isolationsart hat sich im Paraffinbad bei hohen Temperaturen gut bewährt.

Glaszylinderchen bestehende Schwimmkörper (*S*) mit dem kleinen Eisenkern (*Fe*) befand sich am Boden der Flüssigkeit. Eine verstellbare Schraubvorrichtung diente dazu, die Entfernung der Spule vom Schwimmer beliebig regulieren zu können. Die Spule samt Messingrohr hing an drei dünnen Kupferdrähten (bei 1, 2, 3) in einem etwa 1·2 Liter fassenden Glasgefäss, das den Thermostaten (Höhe 35 cm, Durchmesser 7 cm) bildete.

Den oberen Teil der Messingröhre umgab die bifilar gleichmässig im Abstand von 2 mm gewickelte Heizspirale *Hi*. Diese bestand aus dem 3·5 m langen Konstantandraht (Durchmesser 0·3 mm, Widerstand etwa 50 Ohm), welcher auf einem Glaskörper von der Form eines sechsflächigen Prismas (aus Glasstäbchen) isoliert gewickelt war. Um ein Verschieben der Drähte zu vermeiden, waren die Längs-(Kanten)-Stäbe mit entsprechenden Glasdornen versehen; ausserdem wurden die Anliegestellen der einzelnen Windungen mittels Bakelitlösung fixiert.

Zur Befestigung des Heizkörpers samt Spirale *Hi* diente der Glasstab (*St*); derselbe war an einem der Längsstäbe angeschmolzen, führte durch den Korkstopfen (*K*) und ermöglichte zugleich ein Tief- und Hochstellen der Spirale *Hi*. In der Figur ist der Heizkörper *Hi* im oberen Teil gezeichnet; im Versuch befand er sich über dem freien Teil der Messingröhre. Die Zuleitungsdrähte für den Elektromagneten *Sp* und für die Innenheizung *Hi* wurden ebenfalls mittels Glasröhrchen isolierend durch den Kork geführt.

Ausserdem war für höhere Versuchstemperaturen eine äussere Heizung *Ha* vorgesehen; sie bestand aus dem um die äussere Glaswand des Thermostaten in gleichmässigem Abstand von 1 cm, ebenfalls bifilar gewickelten Kruppindraht (Widerstand 105 Ohm, Durchmesser 0·3 mm, Länge 7 m).

Gegen Wärmeverluste war der Thermostat mittels einer etwa 1 cm dicken Schicht (*I*) von Asbest, Speckstein und Wasserglas isoliert.

Für die Beobachtung des Schwimmers und der Temperatur waren zwei kleine, viereckige Schaufenster (0·4 · 2·0 cm) zur Durchsicht und ein 14 cm langer, 0·3 cm schmaler Schlitz freigelassen. Zur Beobachtung der Schwimmerbewegung diente eine elektrische Lichtquelle (Bogenlampe), welche hinter den Fenstern aufgestellt war. Bei den Messungen mit N_2O_4 bei höheren Temperaturen musste wegen der dabei auftretenden starken Lichtabsorption auf Durchsicht verzichtet

werden; stattdessen wurde ein durch Vorderbeleuchtung erzielter Reflex am Schwimmer benutzt.

Als Thermostatenflüssigkeit diente reines, durchsichtiges Paraffinöl, das sich für Temperaturen bis 180° C hinauf vortrefflich eignete. Dasselbe erfüllte, bis etwa 10 cm über das obere Ende der Versuchsröhre stehend, den Thermostaten.

Um einen recht schnellen Temperaturausgleich im Innern des Apparates zu erreichen, verwendeten wir einen Messingblechzylinder (Z) (Wandstärke 0·6 mm), der die Innenwand des Thermostaten auskleidete. Derselbe war ebenfalls an den Stellen der Temperaturablesung und Beobachtung der Schwimmerbewegung mit Schlitz und Fenstern versehen.

Zur Temperaturbeobachtung des Bades dienten sogenannte gekürzte, in Zehntelgrade unterteilte geeichte Thermometer, von je 50° Umfang; sie waren gänzlich in der Thermostatenflüssigkeit untergebracht.

Die Rührung besorgte ein Turbinenrührer (T) aus Aluminium, dessen Achsenwelle durch den Korkstopfen führte. Um möglichst jede Verzerrung des durch die Spule erzeugten Magnetfeldes (Schirmwirkung) zu vermeiden, wurden die einzelnen Teile des Apparates mit Ausnahme des Schwimmers aus nichtferromagnetischem Material verfertigt.

Die Schaltungsanordnung war folgende (Fig. 2): Die variable Stromstärke für die Magnetisierungsspule wurde mit Hilfe eines Potentiometers (R_1) und eines fein zu regulierenden Vorschaltwiderstandes (R_2) einer Batterie von 25 Volt entnommen und am Amperemeter (A_1) gemessen.

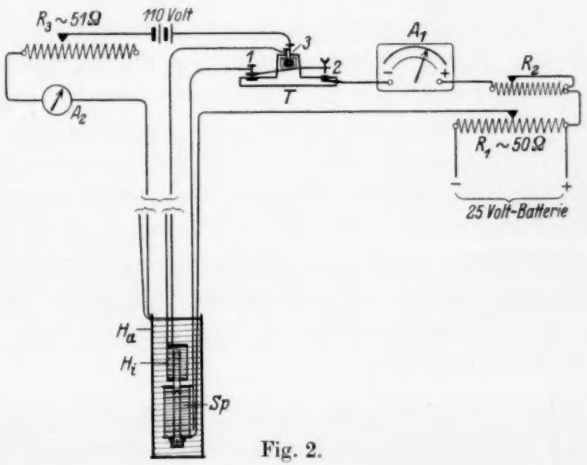


Fig. 2.

Der Heizstrom für die Spirale *Hi* (bzw. *Ha*), 110 Volt Gleichstrom, führte über den variierbaren Widerstand R_3 und wurde am Amperemeter A_2 kontrolliert.

Trotzdem die Heizspiralen bifilar gewickelt waren, zeigte sich, dass sie die Messung störten. Deshalb wurde der Heizstrom bei jeder Messung ausgeschaltet, wozu der Zweistromtaster T diente. Dieser trug auf der Feder ein Hartgumminäpfchen mit Quecksilber und etwas Paraffinöl, worin zwei verstellbare Eisenkontaktspitzen (bei 3) eintauchten. Im Ruhezustand schloss der Taster den Heizstrom.

Das Schwimmersystem.

Bei der Herstellung des Schwimmersystems (S) sind folgende Bedingungen zu erfüllen:

Für die Genauigkeit der Messung ist es vorteilhaft, dass das spez. Gewicht (δ_0) des Schwimmers das der Flüssigkeit nur um weniges übertrifft (siehe oben). Die Schwimmerdichte muss ein wenig grösser gehalten werden als die Dichte der Flüssigkeit bei der tiefsten Versuchstemperatur.

Nicht nur das relative, sondern auch das absolute Gewicht des Schwimmers muss klein gehalten werden, damit kleine Magnetfelder wirksam sind, was aus Gründen der magnetischen Sättigung erforderlich ist. Ferner soll bei kleinen Stromstärken gearbeitet werden, damit eine Erhitzung der Spule vermieden wird.

Weiter muss der Schwimmer stabil, d. h. seine Schwimmlage vertikal sein; nur dann ist eine Messung reproduzierbar.

Dazu wurde der Eisenkern im unteren Teil des Glaszylinderchens starr befestigt. Am sichersten wurde dies durch Hartanlöten des Kernes an einem kurzen (0·5 cm) Platindraht erreicht, welcher selbst wieder am Boden des Glaszylinderchens eingeschmolzen war. Als Material benutzten wir ein etwa 0·3 bis 0·5 cm langes Stück eines 0·5 mm starken Eisendrahtes (Blumendraht), welcher zuvor in einer Spule magnetisiert worden war. Wie sich weiter herausstellte, ist das Dimensionsverhältnis (Länge zum Durchmesser) eines solchen zylindrischen Stäbchens insofern von Bedeutung, als Stäbe obiger Querdimension, aber grösserer Länge als 0·6 cm, nicht mehr der i^2-Beziehung streng gehorchen[1]).

[1]) Vielleicht wäre eine ellipsoide Gestaltung des Schwimmermagneten vorteilhafter gewesen, wie uns erst nachträglich zum Bewusstsein kam.

Infolge des hohen Druckes im Innern der Versuchsröhre ($p_i \sim 100$ Atm.) besteht die Gefahr, dass der Schwimmer zerdrückt wird. Bei der Anfertigung wurde darauf Rücksicht genommen. Die Wandstärke muss deshalb hinreichend gross gewählt werden, was natürlich entgegen den erwähnten Bedingungen sowohl eine Erhöhung des relativen wie auch des absoluten Gewichtes des Schwimmers nach sich zieht.

In Anbetracht dieser verschiedenen Bedingungen war die Herstellung eines geeigneten Schwimmersystems ziemlich mühevoll und gelang erst nach vielen Versuchen.

Das mittlere spez. Gewicht des Schwimmers wurde nach der Schwebemethode (in Alkohol—konz. H_2SO_4-Gemischen bekannter Dichte) ermittelt; sein Volumen v_0 nach der Verdrängungsmethode mittels Quecksilber ausgewogen.

Die Daten des endgültig benutzten Schwimmers waren: $v_0 = 0{\cdot}0146\ \text{cm}^3$, $\delta_0 = 1{\cdot}9523$ bei 20°.

Die Dichte des Schwimmers bei höheren Temperaturen wurde nach der Gleichung

$$\frac{1}{\delta_t} = \frac{1}{\delta_0}[1+\beta(t_2-t_1)]$$

β = kubischer Ausdehnungskoeffizient des Glases berechnet, was maximal (zwischen 20° bis 160°) eine Korrektur von $4^0/_{00}$ ergab.

Die Versuchsröhre.

Die benutzte Versuchsröhre, eine etwa 3·8 mm wandstarke, gleichmässig gezogene Kapillare mit dem Innendurchmesser von 3·5 mm, hatte zunächst eine Länge von 20 cm; sie war an dem einen Ende zu einer möglichst gleichwandstarken, halbkugeligen Kuppe abgeschmolzen.

Der einfachen Handhabung wegen (beim Ein- bzw. Herausbringen des Schwimmers, verschiedener Eichflüssigkeiten, wie bei den folgenden Eichungen der Versuchsröhre) war zunächst keine Abschmelzstelle vorgesehen.

Das Füllen der Röhre mit N_2O_4 geschah zuerst mittels eines Schliffansatzes, welcher an das Vorratsgefäss der Reinigungsapparatur anzusetzen war, später in der einfachen Weise, dass wir es direkt füllten.

Es wurden eine grosse Anzahl geeichter Versuchsröhren mit Schwimmern hergestellt, welche jedoch den Anforderungen des hohen

kritischen Druckes nicht standhielten. Sie explodierten bereits weit vor Erreichung der kritischen Temperatur.

Zur Herstellung der kapillaren Versuchsröhre wurden deshalb alle in Betracht kommenden, speziellen druckfesten Glassorten (Firma Schott & Gen., Jena), wie sie in der Technik als Wasserstandsgläser für Hochdruckkessel Verwendung finden, mit verschieden dimensionierten Wandstärken und lichten Durchmessern herangezogen. Sie wurden mit besonderer Berücksichtigung auf ihre Entspannung oft tagelang sorgfältig gekühlt und erprobt.

Die mühevollen Versuche schlugen jedoch noch immer fehl; sie führten zu keinem weiteren Resultat, als dem, dass man die Druckfestigkeit der Röhren um einiges erhöhen konnte. Bei der Prüfung im Bombenofen explodierten die vorbehandelten Versuchsröhren trotz vorsichtigen Erhitzens, jedesmal knapp unter der kritischen Temperatur.

Da Gläser unter den gegebenen Bedingungen nicht zum Ziele führten, gingen wir schliesslich zu klarem Quarzglas über (Deutsche Quarzschmelze, Berlin-Staaken), bei dessen Verwendung keine Bedenken bezüglich der Angreifbarkeit durch N_2O_4 bestehen.

Das Quarzglas eignete sich nicht nur allein vortrefflich als sicheres, druckfestes Material, sondern es kam ihm seine Eigenschaft der besseren Wärmeleitfähigkeit (gegenüber Glas) für einen raschen Temperaturenausgleich der Füllung zugute. Explosionen traten niemals auf.

Die Eichungen.

Die Eichungen der Apparatur und der Versuchsröhre samt Schwimmer wurden einmal in Luft, dann in verschiedenen Flüssigkeiten bekannter Dichte vorgenommen.

Zu diesem Zweck wurde die zunächst nur lufterfüllte Versuchskapillare mit Schwimmer durch die Öffnung der Apparatur (bei 0, siehe Zeichnung) geführt und in die, die Magnetspule tragende Messingröhre geschoben. Das etwa 0·5 cm frei herausragende untere Ende der Versuchsröhre ermöglichte gerade noch eine genaue Beobachtung der Schwimmerbewegung. Nach der Zusammensetzung und Justierung der Versuchsröhre im Apparat, die mit Hilfe der verstellbaren Messingdurchführungen (1·1′, 2·2′, 3·3′) geschah, konnte mit den Eichungen begonnen werden.

Die Versuchstechnik und Bedienung der Apparatur ist verhältnismässig einfach und bequem.

Lässt man den Strom allmählich ansteigen, so beobachtet man, oberhalb einer gewissen Stromstärke (i_g) (bei Betätigung des Tasters T und des fein zu regulierenden Widerstandes R_2) ein plötzliches Emporschnellen des Schwimmers, unterhalb dieses Wertes jedoch gar nichts.

Dieser Grenzwert der Stromstärke i_g wird im Bereiche dieses Gebietes immer weiter eingeengt und kann mit einer Genauigkeit von 0·2% festgestellt werden.

Es bestand die Möglichkeit, dass die charakteristische Stromstärke (i_g) nicht nur von der Dichte (δ) der Umgebung, sondern auch von der Temperatur abhängig ist, wobei wir besonders an einen Einfluss der Temperatur auf die magnetischen Eigenschaften des Eisens denken.

Diesen Einfluss kann man dadurch feststellen, dass man bei Luftfüllung untersucht, ob eine Temperaturänderung innerhalb von 20° bis 170° eine Variation des Grenzwertes (i_g) hervorruft. Die Änderung von δ_t (Luft) ist neben dem δ_0 des Schwimmersystems zu vernachlässigen.

Diese Versuche ergaben keine bemerkbare Abhängigkeit in gedachtem Sinne. (Eine Unregelmässigkeit, die in einem Fall auftrat, wird wohl auf einen darnach bemerkten Defekt in der Magnetisierungsspule zurückzuführen sein.)

Die eigentliche Eichung der Apparatur kann somit in der Weise erfolgen, dass die Versuchsröhre durchweg bei Zimmertemperatur (20°) mit verschiedenen Flüssigkeiten bekannter Dichte beschickt wird und das jeweilige gemessene i_g der betreffenden Dichte zugeordnet wird.

Die so erhaltene Eichkurve ist dann ohne weiteres zu übertragen auf das zu messende N_2O_4 und unabhängig davon, dass die Dichtevariation derselben mit einer Temperaturänderung verknüpft ist.

Als Eichflüssigkeiten wurden die mit der WESTPHALschen Waage gemessenen und in Tabelle 1 aufgeführten Flüssigkeiten benutzt. Die Resultate sind ebenfalls dort angegeben.

Die zu erwartende theoretische Beziehung zwischen i_g und δ_t^{fl} (Gleichung 3) führt zu

$$i_g = k\sqrt{\delta_0 - \delta_t^{fl}}. \tag{4}$$

In der Tabelle 1 sind in der vierten Spalte die gefundenen Werte für die Konstante $k = \frac{i_g}{\sqrt{\delta_0 - \delta_t^{fl}}}$ eingetragen; woraus sich der Mittelwert $k = 0{\cdot}6192 \pm 5{\cdot}03 \cdot 10^{-4}$ ergibt.

Man sieht aus der ausgezeichneten Übereinstimmung der berechneten k-Werte die Forderung der Theorie erfüllt; der mittlere Fehler des Mittelwertes von k ist nicht grösser als $0{\cdot}8‰$.

Für die praktische Anwendung der Eichwerte wurde i_g^2 (in Spalte 3) als Funktion von δ_t^{fl} auf einem grösseren Kurvenblatt aufgetragen und als Gerade graphisch interpoliert.

Tabelle 1. Eichung.

Das Schwimmersystem mit dem spez. Gewicht $\delta_0 = 1{\cdot}9523$ in Medien verschiedener Dichte δ_t — bei 20° C.

Eichflüssigkeiten	Dichte bei 20°/4	i_g (Amp.)	i_g^2	$k = \frac{i_g}{\sqrt{\delta_0 - \delta_t^{fl}}}$
Luft	0·0012	0·8620	0·69890	0·6171
Norm. Pentan	0·6210	0·7105	0·51194	0·6153
Hexan	0·6622	0·7050	0·49703	0·6207
Äthyläther	0·7115	0·6910	0·47748	0·6204
Aceton	0·7880	0·6690	0·44756	0·6200
Normalpropylalkohol	0·8035	0·6645	0·44156	0·6199
p-Cymol	0·8650	0·6450	0·41603	0·6186
Wasser	0·9984	0·6050	0·36603	0·6194
$CdCl_2$-Lösung I	1·2650	0·5135	0·26368	0·6194
$CdCl_2$-Lösung II	1·4502	0·4400	0·19360	0·6210
Chloroform (bei 18°)	1·47323	0·4290	0·18404	0·6198

Mittelwert: 0·6192

Die Untersuchungsergebnisse.

Für Messungen bei kritischer Temperatur ist unter anderen der Einfluss schon geringer Unreinheiten der Flüssigkeit erheblich und führt zu Abweichungen der kritischen Erscheinungen[1]). Das zur Füllung der Versuchsröhre benutzte N_2O_4 wurde durch Synthese aus Stickstoffoxyd und Sauerstoff nach dem von GUYE und DROUGENINE[2]) angegebenen Verfahren dargestellt. Mittels einer (in Anlehnung von A. MITTASCH und Mitarbeitern) bewährten, völlig aus Glas bestehenden Vakuumapparatur[3]) geschah die sorgfältige Reinigung des N_2O_4 durch viermalige fraktionierte Destillation.

Die Versuchsröhre samt Schwimmer wurde nach vorangegangenen Eichungen in einer Höhe von 13·5 cm zu einer kapillaren Abschmelzstelle verjüngt. Durch Füllen mit Quecksilber bis zur gemeinsamen

[1]) NERNST, ZENTNERSZWER, KAMERLINGH ONNES und G. H. FABIUS weisen auf Abweichungen der kritischen Erscheinungen, Einfluss geringer Unreinheiten, Temperaturinkonstanz und Wirkung der Schwere hin. [2]) L. MOSER, Reindarstellung von Gasen, S. 92, 1920. [3]) A. MITTASCH, loc. cit.

Spitze der doppelkegelförmigen (Verjüngungs-)Abschmelzstelle und Auswägung desselben wurde der Inhalt der Quarzglaskapillare (abzüglich dem Eigenvolumen des Schwimmers) festgestellt. Nach dem Entleeren des Hg-Inhaltes wurde die Röhre, zwecks Entfernung etwaiger Spuren desselben mit HNO_3 und destilliertes Wasser durch Ein- und Absaugen mittels Wasserstrahlpumpe wiederholt gespült, ausgewaschen und schliesslich getrocknet.

Nun füllten wir die Versuchsröhre fast vollständig mit flüssigem N_2O_4, brachten zunächst den Überschuss bis auf die geschätzte Menge der kritischen Füllung in ein Luftbad (von etwa 20°) zum Verdampfen und schmolzen dann rasch mittels einer spitzen Sauerstoffgebläseflamme an der Marke der Abschmelzstelle ab.

Durch Erhitzen der Versuchsröhre im Bombenofen überzeugten wir uns, ob diese, wie auch das Glaszylinderchen des Schwimmers den erforderlichen Druck aushielten. Nachdem durch Auswägen (unter Berücksichtigung der abgezogenen Ansatzstelle) noch das Gewicht an N_2O_4 ermittelt worden war, brachten wir dieselbe wieder in die Apparatur zurück. Bei den früher aufgetretenen Explosionen der Versuchsröhren im Bombenofen wurden ganz erhebliche Zerstörungswirkungen ausgelöst. Aus Sicherheitsgründen umgaben wir daher die Apparatur mit einem Schutzmantel aus starkem Eisenblech. Aus gleichem Grunde erfolgte die Versuchsaufnahme nicht in unmittelbarer Nähe der Apparatur.

Ablesung und Beobachtung des Schwimmers sowie der Temperatur, geschahen aus einer Entfernung von 5 m mit Hilfe zweier justierter Fernrohre. Die Konstanthaltung der Versuchstemperatur während der i-Messung ist natürlich von wesentlicher Bedeutung. Bei unseren Versuchen ist eine Vermeidung von Temperaturdifferenzen innerhalb der Füllung ebenso wichtig, wie eine genaue Messung der Versuchstemperatur an sich. Als vorteilhafte Begleiterscheinung trat durch die Schwimmerbewegung eine recht intensive Durchrührung der Flüssigkeit ein. Die Genauigkeit der Temperaturablesung betrug im Messbereich 0·05°; was als hinreichend zu betrachten ist.

Wie bereits oben begründet, kam hauptsächlich das noch fehlende Temperaturgebiet zwischen 60 bis 158·2° C in Betracht. Es wurde zunächst bei steigender Temperatur in Intervallen von je 5° bis 10° der jeweilige i_g-Wert gemessen.

Von ungefähr 5° unterhalb der kritischen Temperatur an ($T_k = 158{\cdot}2° \pm 0{\cdot}2°$)[1]) bis etwa 7° über dieselbe hinaus, wurden die

[1]) Scheffer und Treub, Z. physikal. Ch. 81, 308. 1913.

i_g-Messungen in noch kleineren Temperaturintervallen vorgenommen. Jede i_g-Einstellung wurde im Durchschnitt acht- bis zehnmal wiederholt und die Werte gemittelt, wobei die Streuung $2{\cdot}5^0/_{00}$ nicht überschritt.

Die Ergebnisse der i_g-Messung von N_2O_4 sind in Tabelle 2, Spalte 3 angegeben und in Fig. 3 in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt.

Der Umbruch in die Horizontale (homogene Phase) erfolgt bei $t = 158{\cdot}4°$, also genau dem Literaturwert $t_k = 158{\cdot}2 \pm 0{\cdot}2$[1]) entsprechend, und zwar an einer Stelle, bei der bereits $\frac{di_g}{dJ} = \infty$ praktisch erreicht. Aus beiden Gründen dürfen wir schliessen, dass die verwandte Füllung im erlaubten Gebiet liegt[2]).

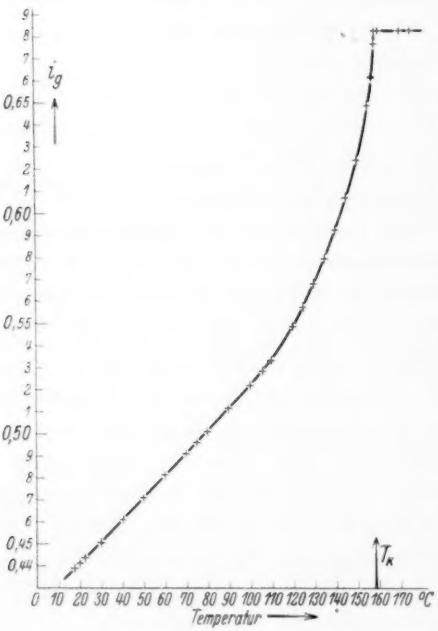


Fig. 3.

Aus den gebildeten i_g^2-Werten werden nun mit Hilfe der Eichgeraden die δ_t^{fl}-Werte (Tabelle 2, Spalte 5) erhalten. Zur Ermittelung der korrespondierenden δ_t^g-Werte des gesättigten N_2O_4-Dampfes aus δ_t^{fl}, bedarf es noch der Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Meniscushöhen h_t.

Bedeuten v_{fl}, v_g die der Flüssigkeit bzw. des Dampfes entsprechenden Volumen, m_{fl} und m_g die Massenanteile der Flüssigkeits- und Gasphase, q den Querschnitt und v_0 das Schwimmervolumen, so sind

$$v_{fl} = h_t q - v_0, \quad v_g = v - h_t \cdot q;$$

daher

$$m_{fl} = \delta_t^{fl}(h_t \cdot q - v_0), \quad m_g = \delta_t^g (v - h_t \cdot q). \tag{5}$$

[1]) Scheffer und Treub, Z. physikal. Ch. **81**, 308. 1913. [2]) M. Zentnerszwer, Z. physikal. Ch. **46**, 427. 1903. P. Hein, Z. physikal. Ch. **86**, 385. 1914. Das Eintreten der kritischen Erscheinungen ist innerhalb ziemlich weiter Grenzen unabhängig vom Füllungsgrad.

Aus $m = m^{fl} + m^{g}$ und Gleichungen (5) folgt

$$\delta_t^g = \frac{\frac{m}{q} - \delta_t^{fl}\left(h_t - \frac{v_0}{q}\right)}{\frac{v}{q} - h_t}. \qquad (6)$$

Anschliessend an die i_g-Messung wurde daher die Versuchsröhre in senkrechter Lage in einem geeigneten Thermostaten untergebracht und die Meniscushöhen mittels Kathetometer bei verschiedenen Temperaturen der Flüssigkeitssäule festgestellt. Der Thermostat war gegen Wärmeverluste mit dreifacher Lage von Asbestpappe und Wasserglas geschützt.

Tabelle 2. Versuchsergebnisse.

$t°$ Cels.	h_t (cm)	i_g (Amp.)	δ_t^{fl}	δ_t^{g}	$\frac{\delta_t^{fl}+\delta_t^{g}}{2}$ gefunden	$\frac{\delta_t^{fl}+\delta_t^{g}}{2}$ aus der Geraden interpoliert	δ_t^{gas} interpoliert
20'00	5'700	0'4410	1'4468	0'00341	0'7251		
30'00	5'775	0'4505	1'4246	0'00490	0'7148		
40'50	5'860	0'4610	1'3990	0'00757	0'7033		
50'00	5'950	0'4710	1'3746	0'00890	0'6918		
60'00	6'040	0'4812	1'3495	0'01163	0'6806		
70'00	6'145	0'4911	1'3245	0'0120	0'6682	siehe	siehe
80'00	6'245	0'5010	1'2990	0'0145	0'6567	Spalte 6	Spalte 5
90'00	6'345	0'5114	1'2725	0'0190	0'6457		
100'00	6'445	0'5217	1'2440	0'0266	0'6353		
110'00	6'550	0'5330	1'2120	0'0381	0'6250		
120'00	6'685	0'5483	1'1688	0'0575	0'6131		
130'00	6'850	0'5675	1'1128	0'0893	0'6009		
140'00	7'050	0'5920	1'0395	0'1415	0'5905	0'5905	0'1415
145'00	7'160	0'6065	0'9944	0'1802	0'5873	0'5842	0'1740
150'00	7'30	0'6233	0'9410	0'2297	0'5853	0'5790	0'2170
155'00	7'47	0'6480	0'8596	0'3212	0'5904	0'5735	0'2874
157'00	7'55	0'6610	0'8120	0'3822	0'5971	0'5714	0'3308
158'00	7'58	0'6760	0'7635	0'4515	0'6075	0'5716	0'3777
158'30	7'61	0'6820	0'7380	0'4878	0'6129	0'570	0'4020
160'00	Meniscus verschwunden	0'6820	0'7380	—	—	—	—

Zwei schmale Ausschnitte an der vorderen und rückwärtigen Gefässwand des Thermostaten (Paraffinöl) dienten zur Beobachtung der Menisken und der Temperatur. Geheizt wurde mit einem sorgfältig regulierten Bunsenbrenner. Ausserdem war ein Rührer vorhanden, der während der Niveaumessung ausgeschaltet wurde. Der Inhalt der Versuchsröhre wurde vor jeder Einzelmessung einigemal elektromagnetisch durchgerührt, wozu nach Bedarf eine etwas weitere

Magnetspule über die Kapillare geschoben werden konnte. Eine Bogenlampe diente zur intensiven Durchleuchtung. Gegen Explosionsgefahr schützte eine zwischen Kathetometer und Thermostaten aufgestellte Eisenplatte mit Drahtfenster. Die Messung erfolgte bei zeitweiliger Konstanthaltung der Temperatur zunächst in Abständen von etwa 10°. In der Nähe des kritischen Gebietes wurde der Meniscus immer flacher und so dünn, dass er gerade noch mit Sicherheit erkennbar war. Darüber hinaus war zufolge der starken Lichtabsorption des N_2O_4 die Beobachtung des Meniscus im durchfallenden Licht nicht mehr möglich. Es musste deshalb schräg von vorne eine zweite Lichtquelle aufgestellt werden, derart, dass ihr Licht an der Innenwand

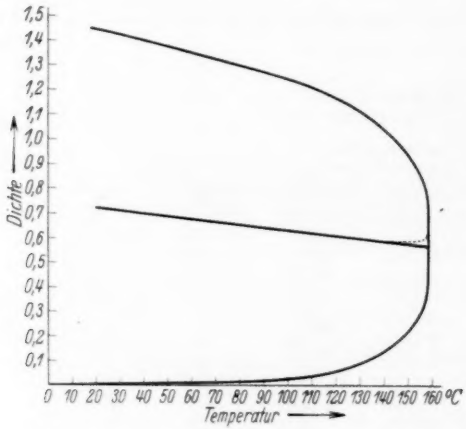


Fig. 4.

der Versuchsröhre (in Meniscushöhe) reflektiert wurde. — Die Meniscushöhen h_t wurden als Funktion der Temperatur auf Millimeterpapier eingetragen und graphisch interpoliert (Tabelle 2, Spalte 2).

Es trat die bekannte Erscheinung ein, dass — obwohl die Füllung nicht genau die kritische war — der Meniscus im mittleren Bereich der Röhre, nicht an den Grenzen verschwand. Diese Erscheinung steht in theoretischen Widerspruch zu der hier befolgten Methode der δ_t^{gas}-Bestimmung. Daraus geht hervor, dass diese nicht bis zum kritischen Punkt durchführbar ist. Trägt man die Grösse $\frac{\vartheta_t^g + \vartheta_t^{fl}}{2}$ als Funktion von T aus, so ergibt sich bis etwa 140° eine sehr genaue Gerade; die Abweichung (Krümmung) oberhalb 140° ist auf obigen Widerspruch zurückzuführen, so dass dieses Gebiet so nicht zu erfassen

ist. Wir gehen vielmehr so vor, dass wir die gefundene Gerade für das ganze Gebiet als gültig betrachten und aus ihr auf die höchsten δ_{gas}-Werte schliessen. Dieses Verfahren scheint etwas willkürlich zu sein; tatsächlich beruht jede δ_k-Bestimmung auf dieser Extrapolation[1]). Wir finden auf diese Weise eine kritische Dichte $\delta_k = 0{\cdot}570$, während früher der Wert $0{\cdot}66$[2]) angegeben wurde.

Im übrigen ist die erhaltene CAILLETET-MATHIAS-Kurve aus Spalte 5 und 6 in Tabelle 2 und in Fig. 4 graphisch dargestellt.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine neue Apparatur zur Bestimmung der Dichte von aggressiven Flüssigkeiten angegeben, die bei zugleich hohen Drucken und Temperaturen bequem zu arbeiten erlaubt.

2. Mit Hilfe dieser wird die Dichte/Temperaturkurve des gesättigten Zustandes von N_2O_4 im Temperaturgebiet zwischen $17{\cdot}60°$ bis $158{\cdot}20°$ (T_k) gemessen. Zugleich lässt sich die kritische Temperatur von N_2O_4 ermitteln.

3. Neben $\delta_{t,\ \text{flüssig}}$ werden die dazugehörigen $\delta_{t,\ gas}$ aus Meniscushöhen-Messungen ermittelt; die Vereinigung beider δ_t-Werte zum Kurvenbild nach MATHIAS-CAILLETET und die Extrapolation der Mittellinie zum Schnittpunkt der T_k-Ordinate ergibt $\delta_k = 0{\cdot}570$.

[1]) Eine tiefere Auffassung dieser Dinge wird in einer späteren Arbeit gegeben werden. [2]) NADEJDINE, loc. cit.

Jena, Phys.-Chem. Abt. des Chem. Laboratoriums.

Untersuchungen im kritischen Gebiet. IV.

Kritische Isotherme und JOULE-Effekt bei N_2O_4.

Von

K. Bennewitz und **J. J. Windisch.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 7. 33.)

Der isotherme JOULE-Effekt des N_2O_4 wird gemessen. An ihm wird gezeigt, dass die VAN DER WAALSsche Kopplung zwischen zwei NO_2-Molekülen und die chemische Bindung zum N_2O_4 wesensverschieden sind und sich trennen lassen.

1. Einleitung.

Die vorliegende Arbeit bildet eine Ergänzung zu den von K. BENNEWITZ und N. ANDREEWA ausgeführten Untersuchungen im kritischen Gebiet[1]) und dient vor allem zur Prüfung der dort von den Verfassern behaupteten Assoziation der Kohlensäure. Obige Untersuchungen haben nämlich gezeigt, dass für normale Stoffe Ar, N_2, O_2, CH_4, die reduzierte Energie-Dichtekurve für die kritische Temperatur dem Theorem der übereinstimmenden Zustände weitgehend gehorcht. Die kritische Isotherme für CO_2 verläuft aber zweifellos oberhalb der Normalkurve. Aus ihrer Abweichung wurde auf Grund des Theorems der übereinstimmenden Zustände auf Assoziation (7 %) am kritischen Punkt der Kohlensäure geschlossen. Die Berechnung ergab für CO_2 eine Assoziationsenergie $U_A = -8765$ cal pro Mol $(CO_2)_2$ und einen Dissoziationsgrad bei der kritischen Temperatur $\alpha_k = 93\,\%$.

Zur quantitativen Prüfung dieses Ergebnisses ist es deshalb von Interesse, eine Energiemessung mit N_2O_4 dessen Assoziationsenergie U_A bekannt ist[2]), nach der gleichen Methode des isothermen JOULE-Effektes bei T_k vorzunehmen, um eine Bestätigung der Auffassung über die CO_2-Assoziation zu gewinnen.

Das Verfahren unterscheidet sich von der früheren Versuchsmethode dadurch, dass die Expansion nicht nach aussen, sondern innerhalb des Calorimeters selber vor sich geht, so dass eine äussere Arbeitsleistung nicht in Betracht kommt. Diesem Vorteil steht der

[1]) Energiemessungen mittels isothermen JOULE-Effekts (Z. physikal. Ch. (A) **142**, 37. 1929), die im folgenden als Arbeit III bezeichnet wird. [2]) W. NERNST, Theoretische Chemie, 11. bis 15. Aufl., S. 746.

Nachteil gegenüber, dass die Expansion nicht bis zum idealen Gas getrieben werden kann. Jedoch lässt sich der restliche JOULE-Effekt, welcher durch eine weitere Expansion auf Unendlich ($\delta = 0$, $v = \infty$) hervorgebracht werden würde, hinreichend genau extrapolieren. Ferner ist in Anbetracht der aggressiven Eigenschaft des Stickstofftetroxydes, sowie seiner hohen kritischen Daten ($p_k \sim 100$ Atm. $T_k = 431{\cdot}4°$), die Anwendung eines Ventils[1]) unmöglich. Wir bedienen uns daher bei der neuen Calorimeterkonstruktion eines Abbrechventils, welches bei jedem Versuch zerstört wird.

Die Anordnung unseres Ventils ist folgende: Eine mit N_2O_4 gefüllte dickwandige Glaskugel mit (etwa 3 cm langer, 0·8 mm starker) fein ausgezogener Kapillare wird in einem Calorimeter hinreichender Wärmekapazität eingeschlossen und zwar derart, dass die Kapillare in einer exzentrisch am Boden des Calorimeters angebrachten Bohrung festgesteckt wird, die Kugel hochstehend an einer Seite der Gefässwand frei anliegt. Mittels einer Kippvorrichtung montiert man das Calorimeter in schräger Stellung in den Thermostaten. Zum Versuch wird dasselbe gekippt. Die Kugel, die ausserdem eine Belastungsmasse trägt, fällt hierbei an die gegenüberliegende Wand und bewirkt gleichzeitig das Abknicken der Kapillaren[2]). Wir benutzten folgende Apparatur.

Versuchsanordnung.

Das Calorimetersystem. (Fig. 1.)

Das Calorimetersystem setzt sich aus folgenden drei Hauptteilen zusammen: dem zugleich als Expansionsraum dienenden eigentlichen Calorimeter (Z), der das flüssige N_2O_4 enthaltenden Glaskugel (G) mit Kapillare (k) und dem das ganze umhüllenden Vakuumgefäss (V).

Der Expansionsraum besteht aus einem 6·5 cm hohen, 2 mm starken Zylindergefäss (Z) von 4·5 cm äusseren Durchmesser, welches aus einem Messingblock gedreht wurde. Mittels der mit einem Millimetergewinde versehenen Messingkappe und eines Dichtungsringes (R) wird ein völlig drucksicherer Abschluss von Z erzielt. Die Gewindekappe (K) besitzt oben (bei d) eine Durchführung (0·6 mm Durch-

[1]) Siehe Arbeit III, loc. cit., S. 39 und 42. [2]) Dadurch, dass man vorher an der sonst gleichstarken Kapillare (Aussendurchmesser etwa 0·7 mm, Innendurchmesser etwa 0·3 mm) eine kurze Verjüngungsstelle zieht, wird das Abknicken sicher an der Stelle kleinsten Querschnittes erzielt. Auf diese Art erreicht man, dass das Gas gleichsam aus einer feinsten Düse (ohne Explosion der Kugel) in den Expansionsraum ausströmt.

messer); diese diente dazu, den Expansionsraum auf seine Dichtheit bei 40 Atm. Druck zu prüfen und wurde dann jedesmal zum Versuch mittels Goldstiftniete wieder abgeschlossen.

Am Boden des Calorimeters (Z) befindet sich die (0·8 mm weite, 8 mm tiefe) schwach konische Bohrung (b), in welche die Kapillare (k)

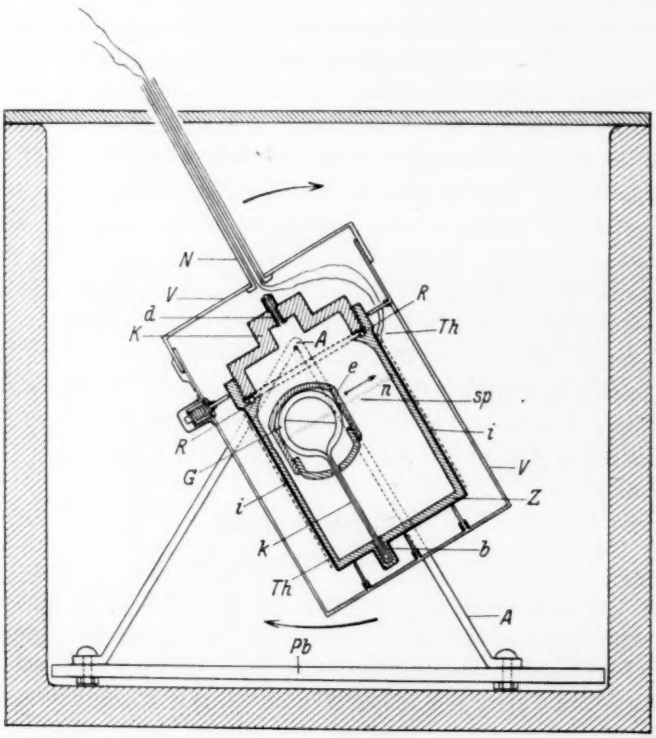


Fig. 1.

der Glaskugel (G) gesteckt wird. Die 2 bis 3 mm wandstarke Kugel (Durchmesser etwa 1·5 cm) ist zur Beschwerung von einem ineinander schraubbaren Messingei (e) umgeben und wird durch einen Sperrring (sp) mit zwei parallelen Sehnen (aus Tombak) geführt, innerhalb der sich die Kugel in der Bildebene bewegen kann. Der Sperring ist in einem Nutenring (n) der Innenwand von Z festgeklemmt.

Das Innere des Calorimeters, Messingei und Sperring wurden elektrolytisch stark vergoldet; ebenso wurde die Bohrung (b) und

die Durchführung (bei d) mit einer schützenden Feingoldseele versehen[1]).

Der innerhalb des Gewindes liegende Dichtungsring (R) bestand ebenfalls aus einem 2 mm starken Golddraht, welcher zu einem Ring von 3·5 cm Durchmesser gebogen und verschweist wurde; er eignete sich vortrefflich zur Dichtung.

Aussen um den Calorimeterzylinder ist die, in gleichmässigem Abstand von 0·8 mm, durch eine dünne Lackschicht (i) isolierte Platindrahtwicklung (Th) (etwa 400 cm lang, 0·05 cm Durchmesser, 117·5 Ohm) gelegt; sie dient zur Zuführung elektrischer Energie und gleichzeitig nach Abstellen der Heizung als Widerstands-Thermometer. Die Isolation (i) bildet eine (bis 350° temperaturbeständige) auf dem Zylinder eingebrannte Lackschicht[2]), in welcher einige 5 cm lange Asbestfasern, parallel zu den Seitenkanten des Zylinders, haften. Dadurch vermeidet man, dass bei einer möglichen Ausdehnung des Zylinders durch Temperatur und Druck die Temperaturmessung durch Dehnung des Drahtes gefälscht wird.

Das Volumen des Calorimeters beträgt 76·75 cm³, sein Gewicht 318·72 g.

Das Calorimeter steht auf drei etwa 1 mm starken Stiften aus Schiefer im Vakuumgefäss (V) und wird ausserdem seitlich oben von zwei weiteren Schieferstiften fixiert.

Das Vakuumgefäss bildet ein 8·5 cm langer, 1 mm starker Messingzylinder von etwa 6·5 cm Durchmesser, der oben und unten durch je eine auflötbare Kappe abgeschlossen ist. Das Neusilberrohr (N) (50 cm lang, 3 cm lichter Durchmesser, 0·5 mm stark), welches an die obere Kappe angelötet ist, führt zur Vakuumpumpe und dient gleichzeitig zur Durchführung der Drähte.

Das ganze Calorimetersystem mit Kippvorrichtung (bei A) befindet sich, ungefähr 60° geneigt, in einem Ölthermostaten. Das Vakuumgefäss (V) trägt zu diesem Zwecke zwei diametral angeordnete Zapfen, die in die Achsenlage der Kippvorrichtung bei A eingesetzt werden. Letztere ist auf einer Bleiplatte (Pb) am Boden des Thermostaten befestigt.

Der Ölthermostat (3·5 Liter) ist gegen Wärmeverluste durch einen Asbestmantel und einer 1·5 cm dicken Schicht von Kieselgur isoliert.

[1]) Die Herstellung der Bohrung (b) bzw. der Durchführung (d) geschah in der Weise, dass man in eine zunächst weite Bohrung in Messing einen 2 mm starken Golddraht einnietete und in diesem die gewünschte Bohrung anbrachte. [2]) Speziallack der Firma Zeiss, Jena.

Er wurde mit einer Heizspirale (ein 4·5 m langer, 0·2 mm starker Kruppindraht, 155 Ω Widerstand) auf die betreffende Temperatur gebracht. Zur genauen Konstanthaltung diente ausserdem ein Zusatzheizstrom, welcher vermittels eines Relais und *Hg*-Temperaturregulators (mit Glycerinfüllung) gesteuert wird[1]). Ferner wurde für intensive Durchrührung (Turbinenrührer) der Badflüssigkeit gesorgt. Die Temperaturmessung erfolgte durch ein geeichtes, in zehntel Grade unterteiltes Thermometer; die hundertstel Grade liessen sich mittels Lupe noch gut abschätzen.

Eichung des Platinthermometers.

Die Temperatureichung des Platinwiderstandsdrahtes erfolgte mittels Brückenschaltung. Die vier Brückenzweige bestanden aus zwei festen Widerständen zu 100 und 1000 Ohm, einem 5-Dekaden-Kurbelrheostaten und dem Platinwiderstandsdraht. Sein Widerstand wurde bei der Temperatur des schmelzenden Eises, des siedenden H_2O und bei einer dritten an einem *Hg*-Normalthermometer ermittelten Temperatur bestimmt zu

$$W_t = 117{\cdot}52\ (1 + 3{\cdot}764 \cdot 10^{-3} \cdot t - 4{\cdot}9 \cdot 10^{-7} \cdot t^2)\ \text{Ohm}.$$

Bei dieser Brückenanordnung entspricht eine Änderung von 1 Ohm = 2·3557°; eine Änderung von 0·01 % des Widerstandes machte sich deutlich bemerkbar. Die Eichung wurde öfters kontrolliert und ist mehrmals wiederholt worden.

Bestimmung der Wärmekapazität des Calorimeters.

Da bei jedem Versuch die N_2O_4-Menge, wie die Masse der Glaskugel wechselten, wurde nach der Expansion die Wärmekapazität des Calorimeters ermittelt.

Den Heizstrom lieferte eine Batterie (von 25 bis 30 Volt). Die Energiemessung erfolgte mittels Präzisions-Ampere- und Voltmeter (von Siemens & Halske); die Zeit wurde mittels Stoppuhr gemessen.

Die Kapazität wird nach der Gleichung

$$C = \frac{e \cdot i \cdot z \cdot 0{\cdot}2389 \cdot \beta}{\Delta W_{ei}}$$

berechnet. Die Änderung des Widerstandes mit der Temperatur $\beta = \frac{dW}{dT}$ beträgt 0·4300, ΔW_{ei} ist die jeweilige Änderung des Eichwiderstandes.

[1]) Die Anordnung gestattete ohne weiteres mit etwa 0·7 A bei 110 Volt 159° C zu erreichen und bei einigermassen konstanter Zimmertemperatur die Konstanz auf einige hundertstel Grade auf Stunden zu erhalten.

Versuchsergebnisse.

Das zur Füllung der Kugel benutzte N_2O_4 wurde nach dem Verfahren von GUYE und DROUGININE[1]) dargestellt und das Rohgas durch mehrmalige fraktionierte Destillation sorgfältig gereinigt. Nachdem die Versuchskugel in das Calorimeter eingesetzt und auf seine Dichtheit geprüft worden war, wurde letzteres in die Kippvorrichtung des Thermostaten montiert. Der Thermostat und das Calorimetersystem wurden zunächst auf gleiche konstante Temperatur, etwas über T_k gebracht[2]). Während des Aufheizens war das Vakuumgefäss, um einen schnelleren Temperaturausgleich herbeizuführen, mit H_2 gefüllt, der nachher wieder entfernt wurde.

Nach Eintritt des Temperaturgleichgewichtes, was bis zu 3 Stunden Zeit in Anspruch nahm, wurde zum Versuch das Abbrechventil durch Schwenken des Calorimeters ausgelöst und das Gas expandieren gelassen.

Vor und nach der Expansion wurde der Temperaturgang durch Kompensation der Widerstandsänderung auf der Brücke verfolgt.

Im Anschluss an den JOULE-Versuch selbst wurde die Kapazitätsmessung des Calorimetersystems vorgenommen.

Im ganzen konnten von den zahlreichen Messungen nur fünf Versuche hinreichend einwandfrei ausgewertet werden, da viele andere durch Missgeschicke ausschieden (Nichtzerbrechen, Leitungsdefekte, chemischer Angriff, Undichtigkeit und anderes).

Tabelle 1. N_2O_4; $M = 92{\cdot}00$; T_k 431·4° (158·2°); $P_k \sim 100$ Atm.; $\delta_k = 0{\cdot}570$; $\frac{3}{2} \cdot \frac{R \cdot T_k}{M_{NO_2}} = 27{\cdot}95$.

Versuch	C	m	ϑ	ΔW	$\frac{\vartheta}{\vartheta_k}$	$\frac{q}{m}$	Q
1	31·58	0·2731	0·12595	0·225	0·2285	60·51	2·166
2	31·30	0·6805	0·3772	0·819	0·6688	87·60	3·136
3	31·86	1·1463	0·4725	1·457	0·8377	95·41	3·415
4	31·80	1·1515	0·6175	1·615	1·0949	103·72	3·713
5	31·90	1·3781	1·1440	1·942	2·0283	104·54	3·743

[1]) L. MOSER, Reindarstellung von Gasen, S. 92, 1920. [2]) Um ganz sicher zu sein, keine wahre Verdampfungswärme mitzumessen, erfolgte die Expansion bei einer um einige zehntel Grade erhöhten Temperatur. Während geringe Unterschreitung der T_k bereits zu erheblichen Effektvergrösserungen führt, zeigt ein geringes Überschreiten derselben auf die Messgenauigkeit der Methode einen völlig zu vernachlässigenden Effekt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Hier bedeuten C die Wärmekapazität, m die Gasmasse, δ ihre Dichte, ΔW die dem Wärmeeffekt entsprechende Widerstandsänderung, $\frac{\delta}{\delta_k}$ die reduzierte Dichte und $\frac{q}{m}$ den auf das Gramm bezogenen Wärmeeffekt. Da wir unsere Ergebnisse wieder, wie in der früheren Arbeit „reduzieren" wollen — was durch Division mit $\frac{3}{2} \cdot \frac{RT_k}{M_{NO_2}}$ [1]) geschieht — so ist in der letzten Spalte $Q = \frac{2 \cdot q M_{NO_2}}{3 \cdot m RT_k}$ eingetragen. (Alle benutzten Q-Werte stellen solche reduzierten Grössen dar.)

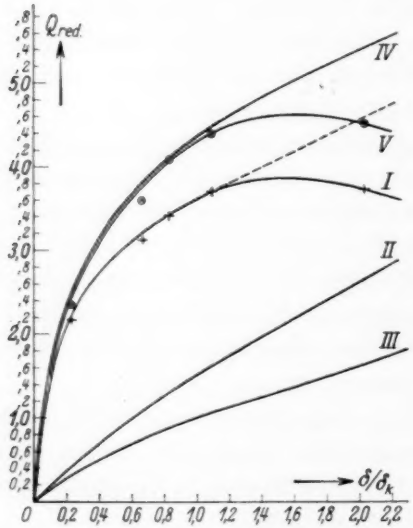


Fig. 2. *I* Messwerte (Q). *II* Normalkure eines nichtdissoziierenden Gases (Q_{norm}). *III* Daraus Kurve des Gasgemisches. *IV* Dgl. unter Hinzunahme der Dissoziationswärme (Q_{ber}). *V* Korrigierte Messwerte (Q_{get}).

Diese Werte (Q) sind in Fig. 2 durch Kreuze (Kurve I) dargestellt; sie stellen noch nicht die endgültigen dar, da dieselben noch nicht die Expansion auf das Volumen $v = \infty$ enthalten. Diese Korrektur könnten wir so vollziehen, dass wir die gewonnene „Kurve" I selber dazu verwenden. Indessen wäre dieses Verfahren etwas roh, da die erwähnten Punkte (Kreuze) nicht unbedingt auf einer glatten Kurve zu liegen brauchen, insofern sie noch von den Parametern der Füllung individuell abhängen.

Wir schlagen vielmehr folgenden Weg ein. Aus der Arbeit M. BODENSTEINS [2]) können wir den Dissoziationsgrad α ermitteln. Dies setzt zwar voraus, dass sich die Gase ideal verhalten, was wir sicher nur für die kleinsten Dichten annehmen dürfen. Aber gerade diese benötigen wir zur beabsichtigten Korrektur, und zwar verwenden wir sie in folgender Weise.

[1]) Die Bedeutung dieses Ausdruckes, sowie die Begründung, weshalb dieser Wert der Reduktion von $\frac{Q}{m}$ zugrunde gelegt wird, findet sich in Arbeit III (loc. cit., S. 54 und ff.) ausführlich erörtert. [2]) M. BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. **100**, 78. 1922.

Hätten wir ein einheitliches, nicht dissoziierendes bzw. assoziierendes Gas vor uns, so dürften wir nach den Erfahrungen der früheren Arbeit den reinen JOULE-Effekt durch die dort gefundene universelle Kurve, die wir Q_{norm} nennen (in Fig. 2, Kurve II) darstellen. Das gilt auch für ein Gasgemisch ($NO_2 + N_2O_4$), wobei nur die veränderliche Zahl der Moleküle zu berücksichtigen ist.

Bei dem Dissoziationsgrad α sind pro Gramm Substanz vorhanden:

$$\frac{1-\alpha}{M_{N_2O_4}} \text{ Mole } N_2O_4 \quad \text{und} \quad \frac{\alpha}{M_{NO_2}} \text{ Mole } NO_2.$$

Das Gemisch enthält also pro Gramm Substanz $\frac{1-\alpha}{M_{N_2O_4}} + \frac{\alpha}{M_{NO_2}}$ oder (wegen $M_{N_2O_4} = 2\,M_{NO_2}$) $\frac{1+\alpha}{2} \cdot \frac{1}{M_{NO_2}}$ Mole Gas. Bezogen auf NO_2 wird also die reduzierte, d. h. die durch $\frac{3}{2} \cdot \frac{R \cdot T_k}{M_{NO_2}}$ dividierte JOULE-Wärme $= \frac{1+\alpha}{2} \cdot Q_{\text{norm}}$.

Die so erhaltenen Werte sind in Fig. 2 als Kurve III eingetragen, wobei die benötigten α aus dem späteren (siehe Tabelle 2) entnommen werden.

Nunmehr ist noch der Wärmeeffekt zu berücksichtigen, der von der Dissoziation herrührt. Die Dissoziationswärme pro Gramm Substanz Q^{Diss} wird nun $\frac{(1-\alpha)}{M_{N_2O_4}} \cdot U^*$, wo U^* die molare Dissoziationswärme von N_2O_4 darstellt. $U^* = 12900$ cal reduziert liefert dies:

$$\frac{(1-\alpha)}{M_{N_2O_4}} \cdot U^* \cdot \frac{M_{NO_2}}{\frac{3}{2} \cdot RT_k} = 5{\cdot}02\,(1-\alpha).$$

In Summe haben wir also einen Wärmeeffekt

$$Q_{\text{ber}} = \frac{1+\alpha}{2} \cdot Q_{\text{norm}} + 5{\cdot}02\,(1-\alpha)$$

zu erwarten.

Dieser ist in Fig. 2 als Kurve IV eingetragen. Diese Kurve enthält also ausser den Daten M. BODENSTEINS die Annahme, dass Kurve II wirklich universell ist, was ja geprüft werden soll. Wenn wir nun Kurve IV gleichzeitig zur Vornahme der Korrektur auf $v = \infty$ verwenden, so ist die Berechtigung hierzu daraus zu entnehmen, dass Kurve I und IV im Gebiet für kleine Dichten praktisch zusammenfallen.

Wir holen nunmehr die Berechnung der α nach. Für das Gleichgewicht $2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$ gilt für ideales Verhalten

$$\frac{4\,\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{v}{n_0} \cdot \frac{K_p}{RT_k} \quad \text{bzw.} \quad = \frac{1}{x} \cdot \frac{K_p \cdot M_{N_2O_4}}{RT_k \vartheta_k},$$

worin $x = \frac{\vartheta}{\vartheta_k}$ die reduzierte Dichte, n_0 die Molzahl an N_2O_4 bedeuten.

Nach M. BODENSTEIN berechnet sich für obiges Gleichgewicht aus

$$\log K_p = \frac{-2891}{T} + 1{\cdot}75 \log T + 4{\cdot}6 \cdot 10^{-3} T - 8{\cdot}92 \cdot 10^{-6} T^2 + 3{\cdot}934,$$

für $T = T_k = 431{\cdot}4°$ die Gleichgewichtskonstante $K_p = 148{\cdot}00$.

Daraus folgt $\alpha = \frac{0{\cdot}0844}{x} \cdot (\sqrt{1 + 23{\cdot}70\,x} - 1)$.

In Tabelle 2 ist für eine Anzahl reduzierter Dichten $x = \frac{\vartheta}{\vartheta_k}$ der Dissoziationsgrad α hiernach berechnet. In der 3. Spalte sind die zu den x gehörigen Q_{norm}-Werte aus der Arbeit III eingetragen; diese gibt Kurve II. In der 4. Spalte ist der Anteil des normalen JOULE-Effektes berechnet (Kurve III), in der 5. Spalte der Dissoziationseffekt und in der letzten Spalte der Gesamteffekt Q_{ber} (Kurve IV).

Mit Hilfe dieser Werte werden unsere Versuchspunkte in der Weise korrigiert, dass das aus der Masse m und dem korrigierten Expansionsvolumen v errechnete x (siehe Tabelle 3) in Tabelle 2 eingesetzt und daraus ein Q_{ber} interpoliert wird, welches als ΔQ zu dem experimentell gefundenen Wert Q addiert wird. Dadurch erhalten wir die Werte Q_{gef} der Tabelle 3, die als Kreise ⊙ in Fig. 2 eingetragen sind (Kurve V).

Schliesslich haben wir in der letzten Spalte von Tabelle 3 die theoretischen Werte Q_{ber} aufgeführt, die sich aus Tabelle 2 unter Berücksichtigung der Ausgangswerte von x des betreffenden Versuches ergeben. Wie man aus dem Vergleich in Tabelle 3 ersieht, stimmen die ersten vier Werte recht befriedigend überein. Dies lehrt auch Fig. 2, wo die vier ersten Kreise nahe an der idealen Kurve IV liegen.

Die Abweichung bei der höchsten Dichte dürfte durchaus reell sein und ist wohl auf das unideale Verhalten der Gase bei diesen Dichten zurückzuführen. Tatsächlich muss bei immer steigender Dichte die Kurve einmal umbiegen und schliesslich die $\frac{\vartheta}{\vartheta_k}$-Achse schneiden, was aus den Abstossungskräften zu folgern ist.

Wir wollen uns noch überzeugen, dass die Nebenreaktion, der Zerfall von NO_2 in NO und O_2 im betrachteten Gebiet keine erhebliche Rolle spielen.

Für das Gleichgewicht $2\,NO_2 \rightleftarrows 2\,NO + O_2$ gilt nach M. BODENSTEIN:

$$\log K_p' = \frac{-5749}{T} + 1{\cdot}70 \log T - 5 \cdot 10^{-4} T + 2{\cdot}839.$$

Tabelle 2.

$x = \frac{\delta}{\delta_k}$	α	Q_{norm}	$\frac{(1+\alpha)}{2} \cdot Q_{\text{norm}}$	$5{\cdot}02\,(1-\alpha)$	Q_{ber}
0·00	1·0000	0·00	0·000	0·000	0·000
0·01	0·9480	0·02	0·01948	0·261	0·2810
0·02	0·9042	0·04	0·03896	0·481	0·5199
0·03	0·8677	0·06	0·05844	0·664	0·7220
0·05	0·8087	0·10	0·0904	0·960	1·0504
0·10	0·7071	0·20	0·1707	1·472	1·6427
0·20	0·5908	0·37	0·2942	2·054	2·348
0·30	0·5216	0·53	0·4032	2·402	2·8050
0·40	0·4738	0·69	0·5085	2·642	3·1505
0·60	0·4097	1·00	0·7049	2·963	3·6679
0·80	0·3674	1·27	0·8683	3·177	4·0453
1·00	0·3365	1·52	1·0158	3·331	4·3468
1·50	0·2852	2·09	1·3430	3·578	4·921
2·00	0·2525	2·62	1·6409	3·742	5·383

Tabelle 3.

Versuch	$(76{\cdot}75 - V')$[1]	$x = \frac{\delta}{\delta_k}$	ΔQ	Q_{gef}[2]	Q_{ber}
1	75·69	0·0064	0·1807	2·35	2·45
2	75·47	0·0160	0·450	3·59	3·81
3	75·52	0·0269	0·659	4·08	4·10
4	75·59	0·0270	0·662	4·38	4·45
5	75·49	0·0324	0·769	4·51	5·41

Für $T = T_k = 431{\cdot}4°$ folgt $K_p' = 1{\cdot}65 \cdot 10^{-6}$ und daraus $U' = 13225$ cal pro Mol NO_2.

Ferner gilt für dieses Gleichgewicht (das durch Striche bezeichnet wird)

$$\frac{\alpha'^3}{(1-\alpha')^2} = \frac{v'}{n_0'} \cdot \frac{K_p'}{RT_k} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\frac{\delta'}{\delta_k}} \frac{K_p' M_{NO_2}}{RT_k \delta_k},$$

worin $\alpha' =$ den Dissoziationsgrad, n_0' die Molzahl, NO_2 pro Gramm Substanz, δ' die Dichte an NO_2, $\frac{\delta}{\delta_k} = x$ die reduzierte Dichte an N_2O_4 bedeuten. Nun ist $\delta' = \alpha\,\delta$; also wird

$$\frac{\alpha'^3}{(1-\alpha')^2} = \frac{1}{\alpha \frac{\delta}{\delta_k}} \cdot 3{\cdot}80 \cdot 10^{-9}.$$

Es sei α' sehr klein gegen Eins; dann folgt

$$\alpha' = \sqrt[3]{\frac{3{\cdot}80 \cdot 10^{-9}}{\alpha x}};$$

(vgl. Tabelle 4).

[1]) Da Expansionsvolumen V beträgt 76·75 cm³; davon geht noch das jeweilige Glasvolumen V' ab. [2]) Q_{gef} ergibt sich aus Summe von Q der Tabelle 1, Spalte 8, und der Korrekturgrösse ΔQ der Tabelle 3, Spalte 4.

Tabelle 4.

Versuch	$x = \frac{\vartheta}{\vartheta_k}$	α	α'	ΔQ (cal)	Q_{gef}	% Abw.
1	0·0064	0·99967	$0{\cdot}848 \cdot 10^{-2}$	0·0238	2·45	0·97
2	0·0160	0·9218	$0{\cdot}636 \cdot 10^{-2}$	0·0443	3·81	1·16
3	0·0269	0·8790	$0{\cdot}544 \cdot 10^{-2}$	0·0639	4·08	1·56
4	0·0270	0·8787	$0{\cdot}543 \cdot 10^{-2}$	0·0643	4·38	1·47
5	0·0324	0·8609	$0{\cdot}514 \cdot 10^{-2}$	0·0726	4·51	1·61

Also ist nach der Expansion für die geringste Füllung (für Versuch 1) die Dissoziation in NO nur 0·85 %; für die übrigen noch kleiner. Für die dadurch zu erwartenden zusätzlichen Wärmeeffekte ΔQ finden wir die in Tabelle 4 angegebenen Werte (Spalte 4), die neben den Q_{gef} aufgeführt sind. Es wären also noch Korrekturen anzubringen, die in Prozenten in der 6. Spalte vermerkt sind. Da sie jedoch nur $\sim$ 1·61 % erreichen, ist hiervon abgesehen.

Schliesslich muss noch bemerkt werden, dass trotz der Vergoldung in einigen Fällen ein spurenweiser Angriff des Calorimeters eingetreten ist, dessen Einfluss wir abschätzen wollen.

Nach Landolt-Börnstein beträgt für

$$Cu + (O_2) + (N_2O_4) = Cu(NO_3)_2 + 74{\cdot}14 \text{ kcal},$$
$$Cu + (O_2) + 2\,(NO_2) = Cu(NO_3)_2 + 87{\cdot}74 \quad ,, \ ,$$

die Reaktionswärme $Q' =$ etwa 80000 cal.

Überschlagsmässig entspräche dann eine Abweichung von $y - Q_{red}$ Einheiten (Tabelle 3, Q_{ber} minus Q_{gef}) einer Bildung von

$$y \cdot m \cdot \frac{\frac{3}{2} R T_k M_{Cu(NO_3)_2}}{M_{NO_2} Q} = y \cdot m \cdot 6{\cdot}5 \cdot 10^{-2}\, Cu(NO_3)_2.$$

Für Versuch 1 ist $y = 0{\cdot}10$ und $m = 0{\cdot}2731$ g N_2O_4; das mithin gebildete $Cu(NO_3)_2 = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$ g. Dies ist in Anbetracht der Gewindeverletzung der Belastungskugel durchaus möglich. Für Versuch 2 folgt aus $y = 0{\cdot}22$ und $m = 0{\cdot}6805$ g N_2O_4 eine Menge $0{\cdot}97 \cdot 10^{-3}$ g $Cu(NO_3)_2$. Auch hierbei konnte an einer Stelle infolge Verschiebung der Golddurchführung ein geringer Angriff beobachtet werden. Dagegen würde für Versuch 5 mit der stärksten Füllung mit $y = 0{\cdot}89$ und $m = 1{\cdot}3781$ eine Menge von $8{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$ g folgen, wofür keine sichtbaren Anzeichen vorlagen.

Das Ergebnis können wir folgendermassen aussprechen. Die praktische Übereinstimmung von gefunden und berechnet zeigt: 1. Dass die Zugrundelegung der universellen Q_{norm}-Kurve auch bei einem Gasgemisch zu Recht besteht. 2. Dass die Verwendung des Dissoziationsgrades α bis in die Gegend der kritischen Dichte seinen Sinn behält.

trotzdem sich die Gase nicht mehr ideal verhalten. 3. Dass aber bei noch höheren Dichten eine nicht unerhebliche Abweichung auftritt (siehe Kurven IV und V).

In einem dissoziierenden Stoff, wie N_2O_4, überlagern sich also die zwischen den Gasmolekülen (NO_2 und N_2O_4) wirksamen VAN DER WAALSschen Kräfte mit den chemischen Assoziationskräften zwischen je zwei NO_2-Molekülen in wesentlich unabhängiger Weise. Beide Grössen lassen sich in der angegebenen Weise voneinander trennen und sind offenbar wesensverschieden. Dieses Ergebnis gewinnt ein besonderes Interesse in Hinblick auf die neueren Untersuchungen über Quecksilber—Edelgas-„Verbindungen".

Die Q_{norm}-Kurve erlaubt hiernach bei Kenntnis des K_p Wärmegrössen im kritischen Gebiet, d. h. auch bei nicht idealem Verhalten des Gases hinreichend genau zu berechnen. Während dies aus der Kenntnis der K_p-Grösse allein nicht möglich ist. Die in der früheren Arbeit III gezogenen Schlüsse hinsichtlich der Assoziation der CO_2 finden somit eine Bestätigung.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Apparatur zur Messung des isothermen JOULE-Effektes für höhere Temperaturen bei aggressiven Stoffen ausgearbeitet und beschrieben.

2. Mit Hilfe dieser wurde die kritische JOULE-Isotherme von N_2O_4 ermittelt und im Energie/Dichte-Diagramm eingetragen.

3. Diese Kurve wurde mit der aus der universellen idealen JOULE-Kurve und den bekannten K_p-Werten folgenden theoretischen Kurve verglichen und unterhalb δ_k in Übereinstimmung gefunden. Erst darüber hinaus wurde eine erwartete Abweichung beobachtet, die sich auf die Nichtidealität zurückführen lässt.

4. Damit ist die Berechtigung der idealen JOULE-Kurve wie sie in Arbeit III gefunden wurde, auch bei assoziierenden Gemischen nachgewiesen. VAN DER WAALSsche Kopplung und chemische Bindung sind danach wesensverschieden und trennbar.

5. Die Untersuchungen an N_2O_4 bestätigen hiermit die früheren Messungen an CO_2. Wie bereits damals erkannt wurde, lassen sich die Abweichungen der kritischen Isothermen bei CO_2 offenbar als Kriterium für die wahre Assoziation der Kohlensäure am kritischen Punkt heranziehen.

Jena, Phys.-Chem. Abt. des Chem. Laboratoriums.

Vorläufiger Bericht über die Bedeutung der Gasphase für die Bildung von Emulsionen.

Von

F. Rogowski und K. Söllner.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 4. 8. 33.)

Emulsionen sehr verschiedener Flüssigkeiten (Paraffinöl – Wasser, Toluol – Wasser, Toluol – Äthylenglykol, Quecksilber – Wasser) im Ultraschallfeld oder durch Schütteln hergestellt, sind sehr verschieden, je nachdem ein Gas als dritte Komponente vorhanden ist oder nicht. Gashaltige Emulsionen sind sehr viel leichter zu erhalten und sehr viel beständiger als gasfreie.

Bei der Untersuchung von Ölemulsionen, die mittels Ultraschallwellen[1]) hergestellt wurden, legte eine gelegentliche Beobachtung den Gedanken nahe, die Bedeutung der Anwesenheit eines Gases für Bildung und Stabilitätsverhältnisse von Emulsionen zu untersuchen.

Über diesen Gegenstand ist in der Literatur kaum etwas zu finden. Nur NORDLUND[2]) gibt für den speziellen Fall der *Hg*-Emulsionen an, dass die Bildung von kolloidem *Hg* sehr begünstigt wird, wenn man *Hg*-Blasen zerplatzen lässt, die sich an der Grenzfläche *Hg*-Wasser bilden, wenn Luft (oder Wasser) durch das *Hg* hochsteigen[3]).

Da wir aus äusseren Gründen unsere Arbeit abbrechen und vorübergehend einstellen müssen, glauben wir unsere bisherigen Ergebnisse schon jetzt mitteilen zu sollen.

Die Herstellung der Emulsionen erfolgt nach dem von uns schon mehrmals beschriebenen Verfahren mittels Ultraschallwellen. Vorversuche zeigten, dass sowohl die absolute Menge als auch das Mengenverhältnis der beiden Flüssigkeiten, die ineinander emulgiert werden sollen, nicht von wesentlichem Einfluss ist, solange man unter mittleren

[1]) FREUNDLICH, ROGOWSKI, SÖLLNER, Z. physikal. Ch. (A) **160**, 469. 1932; Kollch. Beih. **37**, 223. 1933. [2]) IVAR NORDLUND, Diss. Uppsala 1918; Koll. Z. **26**, 121. 1920. [3]) Während der Korrektur erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit von Wm. H. CONE, H. V. TARTAR und T. IVAN TAYLOR über den Einfluss von Gasen auf die Stabilität von ZSIGMONDYschen Goldsolen (J. physical Chem. **36**, 735, 1932), deren Ergebnisse den hier beschriebenen weitgehend entsprechen.

Versuchsbedingungen, d. h. jeweils mit einigen Kubikzentimetern der beiden Flüssigkeiten arbeitet[1]).

Für die Systeme Paraffinöl—Wasser bzw. Toluol—(Benzol)—Wasser hat sich gezeigt, dass die Anwesenheit von Elektrolyten auf die Bildung von Emulsionen keinen merklichen Einfluss ausübt und dass die Bedeutung der Elektrolyte für die Stabilität der Emulsionen — die Emulsionen sind so grobteilig, dass eine starke Neigung zum Sedimentieren bzw. zum Aufrahmen besteht — eine nicht allzu wesentliche ist und durchaus den Erwartungen entspricht.

Zur Herstellung der gasfreien Präparate wurden die beiden Flüssigkeiten (gesondert) durch längere Einwirkung von Ultraschallwellen weitgehend entgast[2]), dann in einer geeigneten Apparatur erst im Hochvakuum umdestilliert und dann in entsprechende Gläser überdestilliert, worauf diese abgeschmolzen wurden. — Sollte der Einfluss eines Gases studiert werden, so wurde es nach der letzten Destillation ungefähr bis zu Atmosphärendruck in die Apparatur einströmen gelassen und dann die Röhren abgeschmolzen. Darauf wurden die Präparate gleichlange Zeit, meist 10 oder 30 Sekunden, den Ultraschallwellen ausgesetzt.

Schon die Versuche mit Paraffinöl—Wasser zeigten einen sehr erheblichen Unterschied, und zwar erfolgte die Emulgierung in den lufthaltigen Präparaten sehr viel schneller und war unverhältnismässig reichlicher als in den luftfreien. Doch sind wir von dem System Paraffinöl—Wasser bald abgegangen, da die Destillation des Paraffinöles im Hochvakuum zu unbequem war.

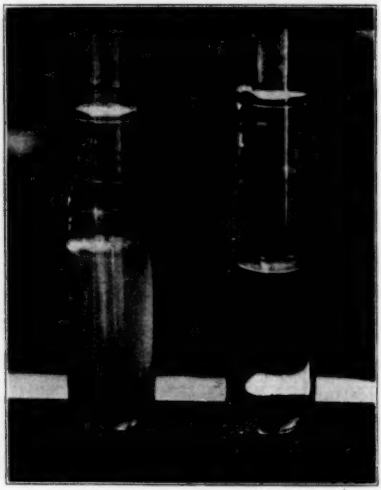
Wir ersetzten das Paraffinöl vorübergehend durch Anilin[3]) und später durch sorgfältig gereinigtes Toluol. In beiden Fällen war ein sehr grosser Unterschied zwischen den Systemen, die Luft enthielten, bzw. den luftfrei hergestellten vorhanden. Während die lufthaltigen sehr rasch und reichlich emulgiert wurden, gelang es bei völlig entgasten Präparaten nicht, eine Emulsion zu erhalten, nur eine geringe Zahl relativ grosser Tropfen wurden von den Grenzflächen losgerissen, vereinigten sich aber sehr rasch wieder mit den sonst klaren Flüssigkeiten[4]).

---

[1]) Vgl. dagegen die anderen Verhältnisse, sobald man *Hg* dispergiert. Bull und Söllner, Koll. Z. **60**, 263. 1932. [2]) Vgl. Wood und Loomis, Phil. Mag. (7) **4**, 418. 1927. [3]) Anilin ist wegen der in Anwesenheit von Luft auftretenden Oxydationsprodukte vielleicht weniger geeignet. [4]) Entsprechend dem Auftreten grosser Grenzflächen zeigen die lufthaltigen Präparate eine sehr viel stärkere Erwärmung als die luftfreien. Vgl. Freundlich, Rogowski, Söllner, loc. cit.

Um auch eine Emulsion zu untersuchen, deren beide Komponenten rein organische Flüssigkeiten sind, verwandten wir das System Äthylenglykol—Toluol und fanden auch hier einen gleichgrossen Unterschied in der Emulgierbarkeit zwischen luftfreien und luftgesättigten Präparaten.

Die Emulgierung selbst verläuft, wie man besonders gut bei Schallwellen geringer Stärke sieht, folgendermassen: Zuerst tritt eine Trübung an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten auf, die sich dann in der Toluolphase verbreitet, während die wässerige vorläufig



Gashaltig *Gasfrei*

Fig. 1.

klar bleibt. Bei länger dauernder Bestrahlung trübt sich auch die Wasserphase. Diese Trübung wird bald erheblich stärker als die der Toluolphase, ohne dass sich dieses Bild bei Fortdauer der Bestrahlung noch wesentlich ändert. — Beim Stehen tritt auch bei den gashaltigen Präparaten nach nicht zu langer Zeit weitgehende Entmischung auf. — Zwei derartige Präparate, Toluol—Wasser, kurze Zeit nach der Bestrahlung zeigt Fig. 1; das Glas links auf dem Bilde ist gashaltig, das rechts gasfrei.

Es lag nun nahe zu untersuchen, ob der gefundene Effekt nicht eine spezifische Wirkung des Luftsauerstoffes ist. Wir destillierten deshalb in angegebener Weise Toluol und Wasser und schmolzen die Gläser einmal unter Wasserstoff, ein anderes Mal unter Argon bei

etwa Atmosphärendruck ab. Gegenüber ähnlich hergestellten, aber mit Luft gesättigten Präparaten war kein Unterschied in der Emulgierbarkeit vorhanden. Eine wesentliche Differenz scheint demnach zwischen den verschiedenen Gasen nicht zu bestehen. Dafür spricht auch das Ergebnis einiger weiterer, allerdings nicht ganz so exakt durchgeführter Versuche mit dem System Toluol—Wasser in Anwesenheit von N_2, CO, CO_2, C_2H_4.

Um zu entscheiden, ob ein Einfluss der Gasphase auch bei Emulsionen ganz anderer Art, wie Quecksilber—Wasser, vorhanden ist, haben wir einen Teil der Versuche von BULL und SÖLLNER mit Quecksilberemulsionen[1]) wiederholt bzw. in Abwesenheit von Luft durchgeführt und einen sehr erheblichen Unterschied in den folgenden Fällen (die als Beispiel für ganze Gruppen angesehen werden können) festgestellt: KNO_3-Lösung, Na-Citratlösung und Gelatinelösung. In den luftfreien Präparaten zeigte sich auch hier bei sehr lange dauernder Bestrahlung nur eine sehr geringe Emulsionsbildung.

Es lag auch hier nahe zu vermuten, dass man es mit einem spezifischen Einfluss des Sauerstoffes der Luft zu tun hätte. Versuche aber, die in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt wurden, erwiesen das Gegenteil. Auch hier scheint also der Einfluss der Gasphase kein spezifischer zu sein.

In Anwesenheit von Natriumoleat aber ist ein grosser Unterschied zwischen gashaltigen und gasfreien Präparaten nicht zu merken. In beiden Fällen erhält man rasch dichte, graue, recht beständige Emulsionen.

Ein recht erheblicher Unterschied zeigt sich hingegen bei den Systemen Toluol—Natriumoleatlösung, je nachdem Luft anwesend ist oder nicht.

Auch bei Emulsionen, die durch pulverförmige feste Körper stabilisiert sind — wir verwandten sorgfältig entgastes gefälltes $CaCO_3$ —, zeigte sich bei dem System Toluol—Natriumnitratlösung ein merklicher Unterschied sowohl in der Konzentration der Emulsionen kurz nach der Emulgierung als auch im Charakter der noch nach längerer Zeit vorhandenen Produkte.

Ähnliche Verschiedenheiten, wie bei der Emulgierung mittels Ultraschallwellen, ergaben sich zwischen gashaltigen und gasfreien Präparaten auch bei Versuchen, die Emulsionen durch blosses Schütteln mit der Hand herzustellen.

[1]) BULL und SÖLLNER, loc. cit.

Wir möchten vorläufig davon absehen, eine endgültige Erklärung der beschriebenen Tatsachen zu geben. Sicher ist, dass ein Fremdgas als dritte Phase sowohl den Vorgang der Emulgierung begünstigt als auch die Eigenschaften der Emulsionen selber beeinflusst, indem es die Phasengrenze verändert. Gerade diese letztere Tatsache scheint uns von erheblicher Bedeutung zu sein. Eine genauere Untersuchung in dieser Richtung wurde begonnen, wobei auch die Frage der Existenz rein zweiphasiger Emulsionen aufgerollt werden muss. — Es soll weiterhin die vorliegende Untersuchung unter anderem auch in der Richtung fortgesetzt werden, ob und wieweit auch jede andere Art von Emulgierung und Dispergierung überhaupt durch die Anwesenheit bzw. durch eine besondere Zuführung von Gasen begünstigt wird.

Am Ende unserer Tätigkeit im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie ist es uns ein Bedürfnis, Herrn Prof. Dr. H. Freundlich unserer dauernden Dankbarkeit zu versichern, nicht nur für die im Laufe manchen unvergesslichen Jahres empfangenen Anregungen und Belehrungen, sondern auch für seine stetige persönliche Anteilnahme an uns und unseren Arbeiten.

Wir möchten auch nicht unterlassen, unserem hochverehrten Institutsdirektor, Herrn Geheimrat Professer Dr. F. Haber, für sein Wohlwollen und stetiges Interesse an unseren Arbeiten zu danken.

Elektrokinetische Vorgänge in Kapillaren.

Von

H. Reichardt.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Strömungsforschung.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 8. 33.)

Ungewöhnliche ζ-Potentiale bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten. Die Wechselwirkung Strömungspotential-Elektrosmose. Die elektrokinetischen Grundgleichungen für Kapillaren. Berechnung einiger Sonderfälle.

A. Einleitung.

In engen Kapillaren ist das gemessene Strömungspotential kleiner als das nach der HELMHOLTZschen Theorie berechnete Potential, da die Feldkräfte des Strömungspotentials die Strömungsgeschwindigkeit der Doppelschichtladungen herabsetzen, eine Tatsache, die von HELMHOLTZ nicht berücksichtigt worden ist. Dieser Effekt der elektrosmotischen Rückwirkung des Strömungspotentials auf die Ladungen in der Doppelschicht wurde vom Verfasser in einer früheren Arbeit[1]) behandelt. In der vorliegenden Abhandlung werden die früheren Untersuchungen ergänzt und erweitert. Insbesondere werden die elektrokinetischen Gleichungen für Kapillaren aufgestellt, die so eng sind, dass das Gebiet der Doppelschicht einen nicht zu vernachlässigenden Teil des Flüssigkeitsvolumens ausmacht. Die von verschiedenen Autoren[2]) in Betracht gezogene elektrosmotische „Blockierung" enger Kapillaren durch das Strömungspotential wird rechnerisch behandelt.

B. Ungewöhnliche ζ-Potentiale bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten.

Es ist häufig beobachtet worden, dass sich das ζ-Potential bei ruhender Flüssigkeit zeitlich verändert (im allgemeinen wurde eine Abnahme festgestellt) und dass das ursprüngliche ζ-Potential wieder auftritt, nachdem die Vorratsflüssigkeit einige Zeit über die Grenzfläche geströmt ist. Bei gewissen Flüssigkeiten und Grenzflächen treten also langsam verlaufende physiko-chemische Veränderungen auf, die sich durch eine Veränderung des ζ-Potentials bemerkbar machen.

[1]) H. REICHARDT, Z. physikal. Ch. (A) **154**, 337. 1931. [2]) BISHOP, URBAN und WHITE, J. physical Chem. **35**, 137. 1931 und F. ERBE, Koll. Z. **57**, 32. 1932.

Merkliche Abweichungen lassen sich vermeiden, wenn die Flüssigkeit an der Phasengrenze schnell genug erneuert wird. Andererseits muss man in den Fällen, wo die Strömungsgeschwindigkeit an der Phasengrenze sehr gering ist — also z. B. bei Messungen des Strömungspotentials bei sehr kleinen Drucken oder in sehr engen Kapillaren — mit einer Veränderung des ζ-Potentials rechnen.

Eine Abhängigkeit des ζ-Potentials von der Strömungsgeschwindigkeit wurde von Ettisch und Zwanzig[1]) und von Köhler[2]) beobachtet und vom Verfasser durch die Annahme einer anomalen Zähigkeit in der Doppelschicht erklärt[3]). Bei sehr kleinen Geschwindigkeiten können aber auch die eben betrachteten physiko-chemischen Veränderungen die Ursache sein für die Strömungsabhängigkeit des ζ-Potentials. (Bei den Versuchen von Ettisch und Zwanzig, die mit den üblichen Drucken und Kapillarweiten gearbeitet haben, darf man wohl annehmen, dass die Erneuerungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit gross genug gewesen ist.) Ist das anomale Verhalten des ζ-Potentials auf eine Veränderung der wandnahen Schichten zurückzuführen, so muss man erwarten, dass das ζ-Potential am Auslauf des Kapillarrohres am stärksten verändert ist, und dass am Einlauf, wo noch unveränderte Flüssigkeit mit der Kapillarwand in Berührung tritt, das normale ζ-Potential herrscht. In solchem Falle wird man auch ausserhalb der Anlauflänge im Gebiet der ausgebildeten Strömung einen gekrümmten Verlauf des Strömungspotentials feststellen[4]). In den Fällen aber, wo die Veränderlichkeit des ζ-Potentials von einer anomalen Zähigkeit in der Doppelschicht herrührt, ist der Potentialverlauf in der ausgebildeten Strömung linear bzw. das ζ-Potential an allen Stellen dieses Gebietes konstant.

Die Strömungsgeschwindigkeit an der Wand ist bei elektrosmotischem Antrieb im allgemeinen bedeutend grösser als bei einer Strömung, die durch Druckunterschied erzeugt wird, da bei der Elektrosmose der gesamte Geschwindigkeitsanstieg in der Doppelschicht erfolgt. (Siehe auch die späteren Betrachtungen zu den Überlegungen von

[1]) Ettisch und Zwanzig, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 151. 1930 sowie **160**, 385. 1932. [2]) Köhler, Z. physikal. Ch. (A) **157**, 113. 1931. [3]) H. Reichardt, loc. cit. sowie Z. physikal. Ch. (A) **159**, 417. 1932. [4]) Auch bei chemisch inhomogener Kapillaroberfläche ist der Potentialverlauf gekrümmt. Die Stärke der Krümmung $\left(\text{prop. } \frac{d\zeta}{dx}\right)$ ist dann (wenn keine anomale Zähigkeit vorliegt) für jede Rohrstelle vorgegeben, unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit und von der Strömungsrichtung.

H. B. Bull.) Bei elektrosmotischen Versuchen erfolgt daher die Flüssigkeitserneuerung in der Doppelschicht im allgemeinen viel rascher als bei Druckversuchen zur Erzeugung von Strömungspotentialen bzw. ein undefiniertes ζ-Potential ist bei elektrosmotischen Messungen viel seltener zu erwarten als bei Strömungspotentialmessungen. Da die Schubspannung an der Wand, die durch ein Druckgefälle erzeugt wird, proportional dem Rohrradius ist [siehe Gleichung (8)], so sinkt bei vorgegebenem Druckgefälle die Strömungsgeschwindigkeit an der Phasengrenze, wenn die Kapillarweite abnimmt. Bei zeitlicher Veränderung der Doppelschicht gibt es daher eine „kritische" Kapillarweite, unterhalb welcher der normale Strömungsstrom nicht mehr gemessen werden kann, weil die Nachlieferung von Vorratsflüssigkeit im Vergleich zu den Veränderungen an der Kapillarwand zu langsam erfolgt. Diese kritische Weite hängt (ausser von dem Druckgefälle) von den Eigenschaften der festen und flüssigen Phase ab. Bei elektrosmotischen Vorgängen gibt es eine solche kritische Weite nicht, da die elektrische Schubspannung an der Wand vom Kapillarradius unabhängig ist [siehe Gleichung (7)].

Auch noch aus anderen Gründen werden in sehr engen Kapillaren zu kleine und schwankende Strömungspotentiale gemessen. Mit abnehmender Rohrweite verringert sich die an sich schon sehr kleine Elektrizitätsmenge, die pro Sekunde entwickelt wird, während andererseits der Widerstand des Flüssigkeitsfadens anwächst. Unterhalb einer gewissen Kapillarweite ist dann der Widerstand des Flüssigkeitsfadens nicht mehr klein gegenüber dem Isolationswiderstand der Apparatur. Ausserdem wird die Flüssigkeitsleitung in engen Kapillaren leicht durch kleine Teilchen verengt oder unterbrochen, die in der Vorratsflüssigkeit als feine Verunreinigungen enthalten waren. Da bei elektrosmotischen Versuchen im allgemeinen eine genügend grosse Elektrizitätsmenge zur Verfügung steht, ist hier die Gefahr einer zu schlechten Isolation nicht so gross wie bei Versuchen mit Strömungspotentialen.

Für das folgende wird vorausgesetzt, dass unabhängig von der Erneuerungsgeschwindigkeit der wandnahen Flüssigkeitsschichten ein wohldefiniertes ζ-Potential vorhanden ist.

C. Die Wechselwirkung Strömungspotential-Elektrosmose in elementarer Darstellung.

Unter dem Einfluss eines Druckgefälles strömt die Flüssigkeit in engen, kreisrunden Röhren nach dem Poiseuilleschen Gesetz, falls der Zähigkeitskoeffizient an allen Stellen der Flüssigkeit der gleiche ist. Das Geschwindigkeitsprofil über dem Querschnitt ist eine Parabel

(Fig. 1, u_p). Stehen andererseits die elektrisch geladenen Wandschichten der Flüssigkeit unter dem Einfluss eines elektrischen Potentialgefälles in Richtung der Rohrachse, so entsteht eine Strömung, deren Geschwindigkeitsprofil ähnlich ist der Potentialverteilung normal zur Wand, und zwar unter der Voraussetzung, dass ausser dem Zähigkeitskoeffizienten auch die Dielektrizitätskonstante an allen Stellen dieselbe ist. Nimmt man an, dass das elektrische Potential in der Doppelschicht nach einer Exponentialfunktion verläuft, so besteht das Geschwindigkeitsprofil der elektrosmotischen Strömung aus zwei, von den Wandseiten her gegeneinander verlaufenden Exponentialkurven (Fig. 1, u_E). (Fig. 1 stellt also die Strömung in einer Kapillaren dar, deren Radius von der Grössenordnung der Doppelschichtdicke ist.) Wirken Druckgefälle und Potentialgefälle gleichzeitig, so überlagert sich das Parabelprofil über das Exponentialprofil und es entsteht, falls die mechanischen und elektrischen Kräfte gegeneinander arbeiten, eine Geschwindigkeitsverteilung nach Art der Fig. 1, u_μ.

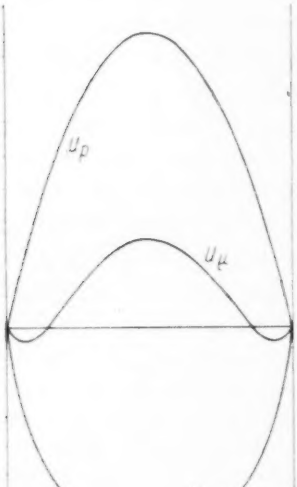


Fig. 1.

Ein Gegeneinanderwirken mechanischer und elektrischer Kräfte findet z. B. statt, wenn das elektrische Feld des Strömungspotentials die Bewegung der Flüssigkeit in der Doppelschicht beeinflusst. Fig. 1 stellt gerade den Fall dar, dass die elektrosmotische Strömung vom Strömungspotential hervorgerufen wird. Die Geschwindigkeitsprofile der Fig. 1 wurden nach Gleichung (24) berechnet, und zwar unter der Voraussetzung, dass die durch Gleichung (19) definierte Doppelschichtdicke d gleich dem Rohrradius r ist und die „Oberflächenleitfähigkeit" λ_0 die Querschnittsleitfähigkeit λ_q bei weitem überwiegt.

Normalerweise sind Kapillaren so weit, dass die ringförmige Doppelschicht in der Rohrmitte praktisch nicht „zusammenwächst". In diesem Fall kann man zwei Strömungen unterscheiden: die Wandströmung steht unter dem Einfluss mechanischer und elektrischer Kräfte, während die „Kernströmung" ausschliesslich dem vorgegebenen Druckgefälle unterworfen ist. Die elektrosmotischen Kräfte der Wand-

strömung machen sich für das Rohrinnere nur insofern bemerkbar, als sie die Randbedingung für die Kernströmung beeinflussen.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass die elektrosmotischen Kräfte keineswegs selbst ein Druckgefälle erzeugen. Die Vorstellung des „elektrosmotischen Druckes" hat z. B. H. B. Bull[1]) zu unrichtigen Schlüssen verleitet. Bull, der sich ebenfalls mit der elektrosmotischen Rückwirkung befasste (und zwar offenbar in Unkenntnis der oben zitierten Arbeit des Verfassers) schreibt in bezug auf das Bestreben des Strömungspotentials, die Flüssigkeit in entgegengesetzte Richtung zu treiben: „Infolge der Unmöglichkeit dieser Bewegung entsteht ein entgegengesetzter Druck . . ." Bull rechnet dann mit dem Druckunterschied, der die gleiche Flüssigkeitsmenge durch das Rohr schafft, wie die elektrosmotische Strömung in der Gegenrichtung, also mit dem Druckunterschied (p_1), der bei der Mengenförderung Null erforderlich ist. Ein solcher zusätzlicher Druck tritt aber bei der elektrosmotischen Rückwirkung des Strömungspotentials gar nicht auf, es wirkt ausschliesslich das vorgegebene Druckgefälle.

Ein Druckgefälle erzeugt Schubkräfte über dem gesamten Querschnitt. Die zusätzlichen elektrosmotischen Schubkräfte wirken dagegen ausschliesslich in der Doppelschicht. Soweit nur die Vorgänge in der Doppelschicht interessieren, kann man sich natürlich ein Druckgefälle überlagert denken, das annähernd die gleiche Wirkung ausübt wie die elektrosmotischen Kräfte. Der von Bull angeführte Druckunterschied p_1 ist aber keineswegs ein Mass für die Schubkraft, die das Feld des Strömungspotentials auf die Doppelschicht ausübt. Bei vorgegebenen elektrischen Eigenschaften der Doppelschicht hängt die elektrosmotische Schubspannung nur von dem aufgeprägten Potentialgefälle ab [siehe Gleichung (7)], während p_1 bzw. die von p_1 herrührende Schubspannung an der Wand wesentlich vom Rohrquerschnitt abhängt. Nur ein Druckgefälle, das den gleichen Geschwindigkeitsanstieg in der Doppelschicht hervorbringt, wie ihn die elektrosmotische Strömung zeigt, ist ein Mass für die Wirkung der elektrosmotischen Kräfte. Grössenordnungsmässig beträgt das Verhältnis des elektrosmotischen Geschwindigkeitsanstieges zu dem durch p_1 verursachten Anstieg in der Gegenrichtung $\frac{r}{4d}$, wenn r der Rohrradius und d die Doppelschichtdicke bedeutet [man vgl. Gleichung (7) mit Gleichung (8) und verwende die Gleichung $p_1 = \frac{2ED\zeta}{\pi r^2}$]. Ist z. B. $r = 0{\cdot}1$ cm und $d = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$ cm, so ist das Verhältnis der Geschwindigkeitsgradienten 10^{-4}. Wollte man in diesem Falle die Wandströmung unterbinden, so müsste man einen Gegendruck anwenden, der 10000fach grösser ist als der Druck p_1.

Da Bull von dem Druck p_1 ausgeht, hat er die Grösse der elektrosmotischen Rückwirkung um den oft nicht unbeträchtlichen Faktor $\frac{4d}{r}$ zu klein berechnet. In wässerigen Lösungen ist daher nicht erst bei Rohrradien unterhalb des von Bull angegebenen Wertes von 1 μ nachweisbare elektrosmotische Rückwirkung zu erwarten, sondern schon bei wesentlich grösseren Rohrweiten. Dass, wie Bull

[1]) H. B. Bull, Koll. Z. **60**, 130. 1932.

anführt, WHITE, URBAN und KRICK[1]) eine Verminderung des Strömungspotentials in Kapillaren fanden, deren Durchmesser grösser waren als 3 μ, ist nicht verwunderlich. Bei den vom Verfasser angestellten Versuchen an Spalten von 42 bzw. 82 μ waren die Effekte so stark, dass eine Berechnung der Doppelschichtdicke vorgenommen werden konnte.

Fig. 2 zeigt Geschwindigkeitsprofile in der Doppelschicht einer Kapillaren, deren Radius im Vergleich zur Doppelschichtdicke gross ist. Potentialverlauf φ bzw. Doppelschichtdicke d sind wieder durch Gleichung (19) definiert (y = Wandabstand). Die Profile wurden nach Gleichung (24) berechnet. u_1 ist das Profil bei überwiegender Oberflächenleitfähigkeit ($\lambda \sim \lambda_0$). In diesem Falle erfolgt der Rücktransport der an den Rohrenden freiwerdenden Ladungen im wesentlichen durch eine Rückströmung des wandnahen Teiles der Doppelschicht (siehe auch Fig. 1, u_μ). Bei verschwindender Querschnittsleitfähigkeit steht eben nur der konvektive Ladungsausgleich zur Verfügung. Die elektrosmotische Rückwirkung des Strömungspotentials ist in den äussersten Flüssigkeitsschichten besonders stark, da die Ladungsdichte mit der Wandnähe zunimmt.

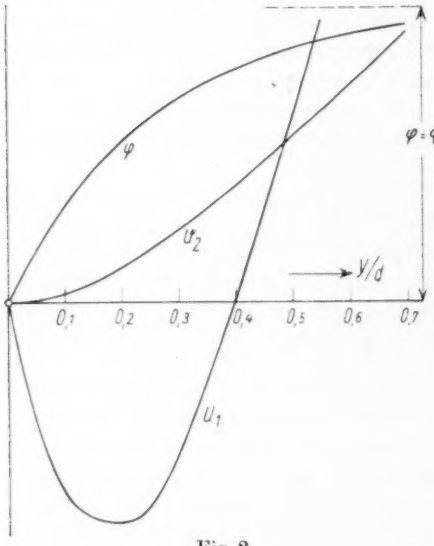


Fig. 2.

Die Geschwindigkeitsverteilung u_2 tritt auf, wenn das HELMHOLTZsche Strömungspotential durch elektrosmotische Rückwirkung auf die Hälfte herabgesetzt ist ($\lambda_0 = \lambda_q$). In diesem Falle ergibt sich an der Wand ($y = 0$) eine horizontale Tangente, d. h. die Flüssigkeit ist unmittelbar an der Wand unbeweglich. Da die ruhende Flüssigkeit keine Schubkraft auf die Wand ausüben kann, so muss die Doppelschicht den ganzen Schub der Kernströmung aufnehmen. Die Doppelschicht wird an den Rohrenden, wo die Konvektionsladungen frei werden und die Kraftlinien des Strömungspotentials entstehen bzw. münden, durch elektrische Kräfte festgehalten.

[1]) WHITE, URBAN und KRICK, J. physical Chem. **36**, 120. 1932.

Das Abbremsen bzw. das Zurücktreiben der Flüssigkeit in der Doppelschicht durch die Feldkräfte des Strömungspotentials hat nur dann einen wesentlichen Einfluss auf die Durchflussmenge, wenn der Querschnitt der Doppelschicht gegenüber dem gesamten Flüssigkeitsquerschnitt nicht zu vernachlässigen ist. Nur eine Kapillare, deren Radius gleich der Doppelschichtdicke ist, kann näherungsweise elektrosmotisch blockiert werden. Bei dem Beispiel (Fig. 1) ist die Durchflussmenge auf etwa ein Zehntel des POISEUILLEschen Wertes herabgesetzt [Gleichung (25), $\psi \sim 0{\cdot}9$]. Wohlbemerkt besteht eine solche Drosselung nur gegenüber mechanischen Kräften. Eine gegenüber Druckkräften verschlossene Kapillare ist natürlich durchlässig, wenn elektrische Kräfte auf die Flüssigkeit wirken.

Es liegt nahe, anzunehmen, dass der elektrosmotische Porenverschluss in biologischen Membranen eine Rolle spielt. Jedenfalls hätte der Organismus die Möglichkeit, durch geringfügige Ausscheidungen die Durchlässigkeit seiner Membranen gegenüber Druckunterschieden in weiten Grenzen zu verändern (natürlich nur in den Fällen, wo die Porendurchmesser von der Grössenordnung erreichbarer Doppelschichtdicken sind). Man muss jedoch bedenken, dass der Flüssigkeitstransport durch engporige Membrane mittels Druckunterschieden sehr unrationell ist, die Mengenförderung also im wesentlichen durch osmotische und elektrosmotische Kräfte bedingt sein dürfte. Z. B. ist bei $r \sim 10^{-6}$ cm ein Druckunterschied von 60 Atm. notwendig, um bei Abwesenheit elektrischer Kräfte die gleiche Menge zu fördern, wie sie bei $D \sim 80$, $\zeta \sim 0{\cdot}1$ Volt und einem elektrosmotischen Potentialunterschied von $E = 1$ Volt bei Abwesenheit von Druckkräften fliesst. Dies folgt aus der Formel $p = \frac{2ED\zeta}{\pi r^2}$. Bei $r \sim 10^{-7}$ cm ist $p \sim 6000$ Atm.

Verhindert man das Auftreten des Strömungspotentials durch Kurzschluss der Rohrenden, so bewegen sich die Ladungen in der Doppelschicht kräftefrei. Der durch elektrische Kräfte nicht beeinflusste Konvektionsstrom sei J_k^*. Der allein durch ein elektrisches Feld hervorgerufene „Oberflächenstrom" sei J_0. Wirken Druckgefälle und Potentialgefälle gleichzeitig, so ist der resultierende Konvektionsstrom

$$J_k = J_k^* + J_0. \tag{1}$$

Ausser dem Konvektionsstrom J_0 erzeugt das Potentialgefälle einen elektrolytischen Querschnittsstrom J_q. In dem Falle, wo die Potentialdifferenz über den Rohrenden mit dem Strömungspotential identisch ist, ist der Querschnittsstrom (Strömungsstrom) J_q entgegengesetzt gleich dem tatsächlich fliessenden Konvektionsstrom J_k. Für $-J_k = J_q$ bzw. $-J_k^* = J^*$ (= Strömungsstrom bei Kurzschluss) folgt aus (1):

$$J_q^* = J_q + J_0 = J. \tag{1a}$$

In dieser Gleichung sind J_q und J_0 zu dem Gesamtstrom J zusammengefasst. Der Strom J tritt auf, wenn ein Potential von der Grösse des Strömungspotentials wirkt und ein Druckgefälle nicht vorhanden ist. Nach Gleichung (1a) ist also der Gesamtstrom J gleich dem bei Kurzschluss auftretenden Strömungsstrom J_q^*.

Ist die Konzentration der abgesättigten Ionen in der Doppelschicht grösser als im Innern der Flüssigkeit[1]), so fliesst ein zusätzlicher Oberflächenstrom J_z. Dieser Strom hat aber mit J_0 nichts gemein. J_0 ist ein Konvektionsstrom, J_z dagegen ein elektrolytischer Strom, wesensgleich dem Querschnittsstrom J_q. Die Leitfähigkeit Λ_z trägt, genau so wie Λ_q, ausschliesslich zur Verminderung des Strömungspotentials bei, während eine Erhöhung von Λ_0 auch eine Vergrösserung des Strömungspotentials zur Folge haben kann. [Rechnet man überschläglich mit flächenhafter Ladungsverteilung σ in der Doppelschicht, so ist $\Lambda_0 = 2\pi r d \frac{\sigma^2}{\mu} = \frac{D^2\zeta^2 r}{8\pi\mu d}$ (D = Dielektrizitätskonstante und μ = Zähigkeitskoeffizient der Flüssigkeit, d = Doppelschichtdicke, r = Rohrradius). Für $\Lambda_0 < \Lambda_q$ steigt das Strömungspotential mit Λ_0 (konstantes d vorausgesetzt) (siehe Gleichung (2a))].

Multipliziert man Gleichung (1a) mit dem OHMschen Widerstand des Flüssigkeitsfadens, so folgt

$$E^* = E\left(1 + \frac{J_0}{J_q}\right) = \frac{EJ}{J_q} = \frac{E\Lambda}{\Lambda_q}, \tag{1b}$$

wobei Λ_q die elektrolytische Leitfähigkeit des Querschnittes und $\Lambda = \Lambda_0 + \Lambda_q$ die gesamte Leitfähigkeit bedeuten. In (1b) ist E das tatsächlich auftretende Strömungspotential und E^* das Potential, welches entstehen würde, wenn keine elektrosmotische Rückwirkung vorhanden wäre. Für den Fall, dass die Doppelschichtdicke verschwindend klein ist gegenüber dem Rohrradius, die Dielektrizitätskonstante D und der Zähigkeitskoeffizient μ als vom Wandabstand unabhängig betrachtet werden, ist E gleich dem von HELMHOLTZ berechneten Strömungspotential E_H:

$$E^* = E_H = \frac{D\zeta}{4\pi\lambda_q\mu} p = Cp. \tag{2}$$

(p = Druckdifferenz über den Kapillarenden, $\lambda_q = \frac{\Lambda_q}{\pi r^2}$ = spezifische Querschnittsleitfähigkeit, r = Rohrradius, $\zeta = \varphi_{\text{Wand}} - \varphi_{\text{Lösung}}$. Ist $\zeta < 0$, so werden negative Ladungen am Auslauf frei und positive am Einlauf entwickelt und das Potentialgefälle ist dem Druckgefälle gleichgerichtet.) Aus (1b) und (2) folgt

[1]) ROBERT DU BOIS (Z. Elektrochem. **38**, 764. 1932) rechnet mit einer erhöhten elektrolytischen Leitfähigkeit in der Doppelschicht.

$$E = C\frac{\lambda_q}{\lambda}p = \frac{D\zeta}{4\pi\lambda\mu}p, \tag{2a}$$

wobei $$\lambda = \lambda_q + \lambda_0.$$

λ_0 ist auf die Einheit des Rohrquerschnittes bezogen (also nicht auf die Einheit des Doppelschichtquerschnittes).

Das wirkliche Strömungspotential ist um den Faktor $\frac{\lambda_q}{\lambda}$ kleiner als das HELMHOLTZsche Potential. Die HELMHOLTZsche Gleichung kann zwar formal auf Strömungspotentiale enger Kapillaren angewendet werden, wenn man den Koeffizienten der spezifischen Querschnittsleitfähigkeit durch denjenigen der spezifischen Gesamtleitfähigkeit ersetzt. Physikalisch betrachtet besteht jedoch zwischen den Gleichungen (2) und (2a) ein wesentlicher Unterschied, da beim Auftreten der sogenannten Oberflächenleitfähigkeit eine andere Strömung in der Doppelschicht vorliegt. Dass man in Gleichung (2) λ_q durch λ ersetzen darf, ist auch nicht ohne weiteres selbstverständlich, da bei merklichem λ_0 eine (stillschweigende) Voraussetzung der HELMHOLTZschen Theorie, nämlich die kräftefreie Bewegung der Ladungen, nicht erfüllt ist.

WHITE, URBAN und VAN ATTA[1]) haben Strömungspotentiale und Leitfähigkeiten in engen Kapillaren gemessen. Die bei sehr geringen Weiten (0·0186 mm und darunter) auftretenden Strömungspotentiale waren sehr schwankend und lagen im Mittel beträchtlich tiefer als die nach Gleichung (2a) berechneten Werte. Bei der Bestimmung der Leitfähigkeiten traten aber wesentliche Schwankungen nicht auf. Diese Beobachtungen sind nach den Ausführungen des vorigen Kapitels ganz verständlich. (Bei Leitfähigkeitsmessungen wird die Flüssigkeit elektrosmotisch bewegt.) Bei sehr engen Kapillaren ist eben die obige Voraussetzung eines wohldefinierten ζ-Potentials nicht ohne weiteres erfüllt. Nur solche Messungen sind brauchbar, bei denen keine Schwankungen auftreten.

Nach der HELMHOLTZschen Theorie ist die durch Elektrosmose (ohne Gegendruckgefälle) sekundlich überführte Flüssigkeitsmenge:

$$Q = \frac{EDr^2\zeta}{4\mu l} = CJ_q, \tag{3}$$

wobei C die in Gleichung (2) auftretende Konstante bedeutet. Für gewöhnlich wird J statt J_q geschrieben. Dies ist aber nur bei unbedeutender Oberflächenleitfähigkeit richtig. Aus (1b), (2a) und (3) folgt

$$\frac{Q}{J} = \frac{E}{p} = \frac{CJ_q}{J}. \tag{4}$$

[1]) WHITE, URBAN und VAN ATTA, J. physical Chem. **36**, 3152. 1932.

Saxeen[1]) hat bei ein und derselben Anordnung Diaphragmalösung sowohl E und p als auch Q und J gemessen. Er fand, dass $\frac{E}{p}$ mit guter Genauigkeit gleich $\frac{Q}{J}$ ist und folgerte aus diesem Ergebnis die Gültigkeit der Helmholtzschen Formel. Dieser Schluss ist aber, wie die obigen Betrachtungen zeigen, nur bedingt richtig. War bei der benutzten Anordnung die Oberflächenleitfähigkeit unbedeutend, so bestätigen die Saxeenschen Messungen die Helmholtzschen Formeln für diesen speziellen Fall. Ist jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit eine Oberflächenleitung vorhanden gewesen, so folgt aus den Versuchen von Saxeen, dass statt der Helmholtzschen Gleichung (2) im allgemeinen die Gleichung

$$E = C\frac{J_q}{J}p$$

gilt, vorausgesetzt natürlich, dass Gleichung (3) unbedingt richtig ist. Ob das Diaphragma von Saxeen eine merkliche Oberflächenleitfähigkeit besessen hat, lässt sich nachträglich nicht feststellen.

D. Die elektrokinetischen Grundgleichungen für Kapillaren.

Es werde ein kreisrundes Kapillarrohr mit dem Radius r vorausgesetzt. Der Wandabstand eines Punktes im Rohrinnern sei y. In Richtung der Rohrachse sollen keine Veränderungen auftreten und in Punkten eines Kreises mit dem Radius $r-y$ sollen die gleichen Verhältnisse herrschen. Der Wandabstand y sei also die einzige räumliche Veränderliche.

1. Bewegungsgleichung.

Es sei τ_p die durch ein Druckgefälle $\frac{p}{l}$ auf einen Flüssigkeitszylinder mit dem Radius $r-y$ ausgeübte Schubspannung, τ_E die auf diesem Zylinder durch ein elektrisches Potentialgefälle $\frac{E}{l}$ erzeugte Schubspannung und τ_η sei der durch innere Reibung hervorgebrachte Gegenschub. Der Wert für τ_E ergibt sich aus dem Ansatz:

$$2\pi(r-y)\tau_E = 2\pi\frac{E}{l}\int_y^r (r-y)q\,dy. \tag{5}$$

[1]) Saxeen, Wied. Ann. **47**, 46. 1892.

(q = räumliche Ladungsdichte). Bei Verwendung der Poissonschen Gleichung[1])

$$-4\pi q = \operatorname{div}(D \operatorname{grad} \varphi) = D\frac{d^2\varphi}{dy^2} - \frac{D}{r-y}\frac{d\varphi}{dy} + \frac{d\varphi}{dy}\frac{dD}{dy} \tag{6}$$

(φ = Potentialverlauf, D = Dielektrizitätskonstante) erhält man aus (5):

$$\tau_E = \frac{DE}{4\pi l}\frac{d\varphi}{dy}. \tag{7}$$

Es ist

$$\tau_p = \frac{r-y}{2l}p \tag{8}$$

und, falls die Flüssigkeit laminar strömt,

$$\tau_u = \mu\frac{du}{dy}. \tag{9}$$

(u = Strömungsgeschwindigkeit, μ = Zähigkeitskoeffizient). Aus der Gleichgewichtsbedingung

$$\tau_\mu = \tau_p + \tau_E \tag{10}$$

folgt nach Einsetzen von (7), (8) und (9) die Bewegungsgleichung

$$u = \frac{p}{2l}\int_0^y \frac{r-y}{\mu}\,dy + \frac{E}{4\pi l}\int_0^y \frac{D}{\mu}\frac{d\varphi}{dy}\,dy. \tag{I}$$

Das Vorzeichen des zweiten Gliedes dieser Gleichung hängt von $\frac{E}{l}$ und $\frac{d\varphi}{dy}$ ab. $\frac{E}{l}$ ist negativ, falls es in entgegengesetzter Richtung wirkt wie $\frac{p}{l}$.

2. Gleichung für den Konvektionsstrom.

Das elektrische Feld wirkt nicht direkt auf die Flüssigkeit, sondern die elektrischen Kräfte, die für die Flüssigkeitsbewegung massgebend sind, werden auf die überschüssigen Ionen ausgeübt. Diese Ionen eilen der Strömung voraus, denn nur auf diese Weise können sie ihren Schub auf die Flüssigkeit übertragen. (Für die geringen Dimensionen der Doppelschicht hat der Begriff „Flüssigkeit" natürlich nur näherungsweise Gültigkeit.)

Ist $c\frac{E}{l}$ die mittlere Geschwindigkeit der überschüssigen Ionen relativ zur Flüssigkeit, so ist $u + c\frac{E}{l}$ die Geschwindigkeit der freien Ladungen relativ zum Kapillarrohr. c ist von der Grössenordnung der Ionenwanderungsgeschwindigkeiten.

[1]) In der Arbeit des Verfassers (Z. physikal. Ch. (A) **154**) wurde in den Gleichungen (9) und (10) (S. 341) vorsichtshalber $\int D\,d\left(\frac{d\varphi}{dy}\right)$ statt $D\frac{d\varphi}{dy}$ geschrieben. Diese Vorsicht hat aber keinen Sinn, da die dort verwendete Form der Poissonschen Gleichung nur für konstantes D gilt.

Man erhält für den Konvektionsstrom:

$$J_k = 2\pi \int_0^r q \left(u + c\,\frac{E}{l}\right)(r-y)\,dy. \tag{11}$$

Daraus folgt bei Verwendung der Poissonschen Gleichung (6):

$$2\,J_k = \int_0^r D\left(\frac{du}{dy} + \frac{E}{l}\,\frac{dc}{dy}\right)(r-y)\,\frac{dq}{dy}\,dy + E\,\frac{r}{l}\left(Dc\,\frac{dq}{dy}\right)_0. \tag{12}$$

An der Wand ist c praktisch Null, so dass das letzte Glied von (12) fortgelassen werden könnte. Für Überschlagsrechnungen, wo man mit einem mittleren c in der Doppelschicht rechnet, ist das letzte Glied jedoch notwendig. Dafür fällt dann das Glied mit $\frac{dc}{dy}$ fort.

Bedeutet E das Strömungspotential und spielt die elektrosmotische Rückwirkung eine Rolle (enge Kapillaren), so kann das Glied mit c vernachlässigt werden, falls

$$c \ll \frac{10^{-4}\,\zeta\,D}{36\,\pi\,\mu}$$

ist[1]). Leider ist diese Bedingung im allgemeinen nicht erfüllt, in wässerigen Lösungen ist c von der Grössenordnung der rechten Seite. In der oben zitierten Arbeit des Verfassers wurde für die Wanderungsgeschwindigkeit des H-Ions versehentlich $c \sim 3{\cdot}3 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm^2/s \cdot Volt}$ eingesetzt (statt $3{\cdot}3 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm^2/s \cdot Volt}$) und daraus die Berechtigung hergeleitet, das c-Glied in der Gleichung für das Strömungspotential zu streichen. Durch Fortlassen des c-Gliedes begeht man jedoch nur dann keinen Fehler, wenn die elektrosmotische Rückwirkung unbedeutend ist (weite Kapillaren), nur in diesem Falle ist die Relativgeschwindigkeit der Ionen im Felde des Strömungspotentials klein gegenüber der Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit.

Eliminiert man aus (12) $\frac{du}{dy}$ mittels Gleichung (I), so lautet die Grundgleichung für den Konvektionsstrom:

$$\left.\begin{aligned} J_k = J_k^* + J_0 = \frac{p}{4\,l}\int_0^r \frac{D}{\mu}\,(r-y)^2\,\frac{dq}{dy}\,dy + \frac{E}{8\,\pi\,l}\int_0^r \frac{D^2}{\mu}\,(r-y)\left(\frac{dq}{dy}\right)^2 dy \\ + \frac{E\,r}{2\,l}\left[\int_0^r D\left(1-\frac{y}{r}\right)\frac{dq}{dy}\,\frac{dc}{dy}\,dy + \left(Dc\,\frac{dq}{dy}\right)_0\right]. \end{aligned}\right\} \tag{II}$$

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **154**, 342. 1931. Die rechte Seite dieser Beziehung ist der Helmholtz-Smoluchowskische Ausdruck für die Wanderungsgeschwindigkeit kolloidaler Teilchen.

3. Diskussion der Grundgleichungen.

In den Gleichungen (I) und (II) bedeutet E irgendein beliebiges Potential. In Gleichung (II) stellt das Glied mit p den Konvektionsstrom J_k^* dar, welcher fliesst, wenn keine elektrischen Kräfte auftreten und die Glieder mit E bedeuten den Oberflächenstrom J_0, der sich bei fehlendem Druckgefälle einstellt. Das Vorzeichen von J_0 richtet sich nach dem Vorzeichen von E. Bedeutet E das Strömungspotential, so ist J_0 dem J_k^* entgegengerichtet. Da in diesem Falle J_0 nie stärker sein kann als J_k^*, richtet sich das Vorzeichen von

$$J_k = -J_q = -\pi E r^2 \frac{\lambda_q}{l}$$

bzw. das Vorzeichen von E nach dem Vorzeichen von J_k^*.

Ist E das mittlere Strömungspotential parallel geschalteter Kapillaren von verschiedenen Durchmessern, so ist $\sum J_k = -\sum J_q$.

Gleichung (I) wurde für die Laminarströmung abgeleitet. Da (I) in (II) enthalten ist, gilt (II) nur bei laminarer Strömung in der Doppelschicht. Wohlbemerkt ist J_k nur von der Strömung innerhalb der Doppelschicht abhängig, denn die Strömung ausserhalb der Doppelschicht ist ohne Einfluss auf den Ladungstransport. Da bei turbulenter Strömung eine gewisse wandnahe Zone stets laminar bleibt und da in praktisch erreichbaren Fällen die Laminarschicht wesentlich stärker ist als die Doppelschicht, so ist die Bedingung der Laminarität für die Doppelschicht praktisch immer erfüllt[1]). Grundgleichung (II) gilt also auch für die ausgebildete turbulente Rohrströmung, eben weil sich die Turbulenz nur im Innern des Rohres befindet und aus Kontinuitätsgründen nicht bis in die wandnahe Doppelschicht eindringen kann. (Die turbulenten Querbewegungen sind an der Wand nicht möglich.) Die Strömung muss aber ausgebildet sein, d. h. sie darf in der Strömungsrichtung keine Veränderung erfahren. Denn es wurde ja für die Rechnung vorausgesetzt, dass Änderungen physikalischer Grössen nur in Richtung des Wandabstandes erfolgen.

Bei turbulenter Strömung bestimmt Gleichung (I) die Geschwindigkeitsverteilung nur für den Bereich der laminaren Grenzschicht. In den Fällen, wo die Geschwindigkeitsverteilung bzw. die Durchflussmenge von elektrosmotischen Kräften merklich beeinflusst werden,

[1]) Über die Dicke der Laminarschicht siehe J. Nikuradse, Forschungsh. Ver. dtsch. Ing. **356**, 29. 1932.

liegt praktisch immer Laminarströmung vor. Gleichung (I) kann also unbedenklich für den ganzen Querschnitt angewendet werden, falls das Glied mit E eine Rolle spielt.

J. J. Bikerman[1]) hat versucht, die elektrokinetischen Vorgänge in einer „Ionentheorie der Elektrosmose, der Strömungsströme und der Oberflächenleitfähigkeit" darzustellen. Unter Benutzung der Gouyschen Formeln für die Ionen- bzw. Ladungsverteilung an der geladenen Grenzfläche eines binären Elektrolyten erhält Bikerman die Helmholtzschen Gleichungen für die Elektrosmose und für den Strömungsstrom:

$$u = \frac{E D q(y)}{4 \pi \mu l}, \tag{a}$$

$$J = \frac{D \zeta q p}{4 \pi \mu l}. \tag{b}$$

[q = Querschnitt. Die Gleichungen (a) und (b) sind identisch mit Bikermans Gleichungen (11) bzw. (33).] Da Bikerman von den Helmholtzschen Ansätzen ausgeht, ist dies Ergebnis selbstverständlich. Unter der Voraussetzung, dass D und μ in der Doppelschicht konstant sind, ist eben die Geschwindigkeitsverteilung $u(y)$ proportional der Potentialverteilung $q(y)$ und der Strömungsstrom ist (bei Vernachlässigung der elektrosmotischen Rückwirkung des Strömungspotentials) proportional dem Potentialunterschied ζ an der Phasengrenze. Die Natur der Ladungen ist dabei ganz gleichgültig. Eine Ionentheorie der Elektrosmose in Kapillaren gibt es nicht (wenigstens nicht für den stationären Fall), da die Kräfte, welche auf die Flüssigkeit ausgeübt werden, von der Art der Ladungsträger unabhängig sind. [Aus diesem Grunde geht die Wanderungsgeschwindigkeit c der Ladungen nicht in die Grundgleichung (I) ein.] Eine Ionentheorie der Strömungsströme gibt es nur insofern, als die Oberflächenleitfähigkeit hierbei ein Rolle spielt.

Bei der Berechnung des Strömungspotentials hat Bikerman die Feldkräfte dieses Potentials nicht berücksichtigt. Falls die Oberflächenleitfähigkeit eine Rolle spielt, ist aber die Strömungsgeschwindigkeit in der Doppelschicht kleiner als sie durch Bikermans Gleichung (30) dargestellt wird. Im übrigen ist Bikermans Gleichung (37) für das Strömungspotential nicht neu. Sie steht in der Arbeit des Verfassers (Z. physikal. Ch. (A) **154**, 1931) auf S. 342 als Gleichung (11). Die Formel (2) des Verfassers geht für den von Bikerman angeführten Spezialfall über in $c(N_c - N_a) = r_a(N_a - 1) + r_c(N_c - 1)$. Bikermans Strom J_2 [seine Gleichung (16)] ist identisch mit dem Strom: Umfang $\times \frac{E}{l} \int q c \, dy$.

E. Berechnung einiger Sonderfälle.

1. Die Doppelschichtdicke ist klein gegenüber dem Rohrradius.

In diesem Falle folgt aus Gleichung (II) für den Strömungsstrom $J_q = -J_k$:

$$J_q = \frac{D \zeta r^2 p}{4 \mu l} - \pi r^2 \lambda_0 \frac{E}{l}, \tag{13}$$

[1]) J. J. Bikermann, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 378. 1933.

wobei
$$\zeta = \int_d^0 \frac{\mu}{\mu'} \frac{D'}{D} \frac{d\varphi}{dy} dy, \tag{14}$$

$$\lambda_0 = \frac{1}{8\pi^2 r}\left[\int_0^d \frac{D'^2}{\mu'}\left(\frac{d\varphi}{dy}\right)^2 dy + 4\pi\left(\int_0^d D' \frac{dc}{dy}\frac{d\varphi}{dy} dy + \left(D'c\frac{d\varphi}{dy}\right)_0\right)\right] \tag{15}$$

und $D'(y)$ und $\mu'(y)$ für den Bereich der Doppelschicht gelten sollen, während D und μ als die normalen Werte der Dielektrizitätskonstanten bzw. des Zähigkeitskoeffizienten im Innern der Flüssigkeit aufgefasst sind. Das zweite Glied der Gleichung (13) ist identisch mit J_0.

In den vorstehenden Ausdrücken wird man in erster Näherung $D' = D$ setzen können. Bedenklicher ist das Gleichsetzen von μ' und μ, da die Zähigkeit in der Doppelschicht eine starke Änderung erfährt: Von einem praktisch unendlichen hohen Werte an der Wand sinkt der Zähigkeitskoeffizient auf seinen normalen Wert im Innern der Flüssigkeit.

Mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes folgt aus (13) die Gleichung (2a) für das Strömungspotential, wobei ζ durch Gleichung (14) und $\lambda_0 = \lambda - \lambda_q$ durch Gleichung (15) bestimmt ist.

Da, wie oben ausgeführt wurde, die Grundgleichung (II) auch bei ausgebildeter turbulenter Strömung gilt, so trifft dasselbe auch für Gleichung (2a) zu. Durch Versuche des Verfassers wurde bestätigt, dass das Verhältnis $\frac{E}{p}$ unabhängig von der Strömungsform ist[1]).

Ist die elektrolytische Leitfähigkeit in der Doppelschicht eine Funktion des Wandabstandes und bezeichnet $\lambda_q'(y)$ die den Normalwert λ_q übersteigende zusätzliche Leitfähigkeit, so ist die wirksame Querschnittsleitfähigkeit um

$$\Delta\lambda_q = \frac{2}{r^2}\int_0^r \lambda_q'(r-y)\,dy \tag{16}$$

grösser als λ_q. Setzt man λ_q' gleich einem Mittelwert λ_Z der zusätzlichen elektrolytischen Leitfähigkeit in der Doppelschicht, so ist

$$\Delta\lambda_q = 2\frac{d}{r}\lambda_Z. \tag{16a}$$

Die gesamte Leitfähigkeit beträgt

$$\lambda = \lambda_q + \Delta\lambda_q + \lambda_0. \tag{17}$$

[1]) Diss., Göttingen 1928, Nachtrag S. 39. Eine nähere Darstellung wird noch erscheinen.

Das Verhältnis des Strömungspotentials E_1 eines weiten Rohres zu dem Strömungspotential E_2 eines engen Rohres sei $v = \frac{E_1}{E_2}$. Für beide Rohre sollen die gleichen Doppelschichtdaten gelten und bei dem weiten Rohr soll die erhöhte Leitfähigkeit der Doppelschicht keine Rolle spielen ($\lambda_1 \sim \lambda_q$). Dann folgt aus (2a) und (17)

$$\frac{\Delta\lambda_q + \lambda_0}{\lambda_q} = v - 1. \tag{18}$$

Um diese Gleichung weiter ausführen zu können, sei überschläglich $c = \text{const}$, $\mu' = \mu$, $D' = D$ und

$$\varphi = \zeta\left(e^{-4\frac{y}{d}} - 1\right) \tag{19}$$

gesetzt. Dann folgt aus (15), (16a) und (18):

$$\frac{10^{-11} D\zeta}{9\pi r_2 \lambda_q}\left(\frac{10^{-4} D\zeta}{36\pi\mu} - 2c\right) = d\left(v - 1 - 2\frac{d\lambda_x}{r_2\lambda_q}\right). \tag{18a}$$

Durch die Gleichung (19) wird der Wandabstand $y = d$, in welchem $\frac{\varphi}{\zeta} = e^{-4} - 1 = -0{\cdot}982$ ist, als Doppelschichtdicke definiert. Einen genauen Wert der Doppelschichtdicke gibt es natürlich nicht. Die Doppelschicht hört dort auf, wo „praktisch" keine freien Ladungen mehr auftreten. An sich ist es gleichgültig, ob man für die Rechnung positive oder negative Ladungen in der Doppelschicht voraussetzt. Bei $\varphi < 0$ hat $\frac{E}{l}$ das gleiche Vorzeichen wie $\frac{p}{l}$. Das Vorzeichen von ζc ist unabhängig von dem Vorzeichen von ζ.

Früher wurde die Doppelschichtdicke vom Verfasser durch die Gleichung

$$\varphi = \zeta\left(1 - e^{-\frac{2y}{d}}\right) \tag{c}$$

definiert. Bei dieser Definition ergab sich der gleiche Ausdruck für die elektrosmotische Rückwirkung wie bei flächenhafter Ladungsverteilung $\varphi = \zeta\frac{y}{d}$. (In beiden Fällen ist $\int_0^d \frac{d\varphi}{dy}\,d\varphi = \frac{\zeta^2}{d}$). Die für destilliertes Wasser bestimmte Doppelschichtdicke $d = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$ cm hat also zwei Bedeutungen. Einerseits ist d der Abstand, in welchem φ das $0{\cdot}865$fache seines asymptotischen Endwertes ζ beträgt, andererseits ist d die Entfernung der beweglichen Ladungen von der Wand, wenn man sich die räumliche Ladungsverteilung durch eine flächenhafte Verteilung ersetzt denkt.

Während das d der Gleichung (19) als Doppelschichtdicke bezeichnet werden kann (die Wirkung der Ladungen in Abständen $y > d$ ist zu vernachlässigen), ist das einhalb so grosse d der Gleichung (c) lediglich als ein Mass für die Doppelschichtdicke anzusprechen. Unter Verwendung von (19) beträgt die Doppelschichtdicke für destilliertes Wasser $2{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$ cm. Wäre statt Gleichung (19) die Gleichung (c) verwendet worden, so stände in Gleichung (18a) $2d$ (statt d) und wäre $\varphi = \frac{\zeta y}{d}$ gesetzt worden, so stände in (18a) $2d$ und $\frac{1}{2}c$ (statt d bzw. $-2c$).

Mit Hilfe der Gleichung (18a), in der λ_q in 1/Ohm · cm und ζ in Volt ausgedrückt sind, lässt sich die Doppelschichtdicke aus Messdaten grössenordnungsmässig ermitteln. (Man beachte die einschränkenden Voraussetzungen!) Die Grösse c muss man abschätzen oder vernachlässigen. Da λ_z mit der kleinen Grösse $\frac{d}{r_2}$ multipliziert ist, kann man das Glied mit λ_z vernachlässigen, es sei denn, dass $\lambda_z \gg \lambda_q$ ist.

Beispielsweise sei $r_2 \sim 10^{-3}$; $d \sim 10^{-7}$; $v \sim 1$ 1 (siehe die Daten in Z. physikal. Ch. (A) **154**, 349. 1931). Dann ist die rechte Seite $\sim d\left(0{\cdot}1 - 2 \cdot 10^{-4}\frac{\lambda_z}{\lambda_q}\right)$. Bei Vernachlässigung des λ_z-Gliedes beträgt der Fehler für $\lambda_z = 5\,\lambda_q$ nur 1%. ($\lambda_z = 5\,\lambda_q$ bedeutet, dass die elektrolytische Leitfähigkeit in der Doppelschicht 6fach grösser ist als im Innern des Rohres.) In diesem Falle spielt die elektrolytische Leitfähigkeit in der Doppelschicht keine Rolle, weil die auf die Einheit des Doppelschichtquerschnittes bezogene konvektive Leitfähigkeit um einige Zehnerpotenzen grösser ist als λ_q. Die Grösse λ_0 ist auf die Einheit des Rohrquerschnittes bezogen und nur deswegen verhältnismässig klein im Vergleich zu λ_q.

2. Die Doppelschichtdicke ist gegenüber dem Rohrradius nicht vernachlässigbar klein.

In Ermangelung genauer Kenntnisse über den Aufbau der Doppelschicht soll wiederum angenommen werden, dass die Dielektrizitätskonstante und der Zähigkeitskoeffizient dieselben Werte besitzen wie im Innern der Flüssigkeit. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ladungen sei zu vernachlässigen und für den Potentialverlauf soll die Gleichung (19) gelten. Dazu ist zu bemerken, dass in Gleichung (19) der Einfluss der Wandkrümmung sowie der Einfluss der elektrischen Kräfte der gegenüberliegenden Wand nicht berücksichtigt sind. Für sehr kleine Rohrradien ($r < d$) gelten daher die nachfolgenden Rechnungen nicht. Für $r \gtrsim d$ ist der Potentialverlauf näherungsweise unabhängig vom Rohrradius. Schon mit Rücksicht auf die groben Annahmen: $\mu' = \mu$, $D' = D$ und $c = 0$ hat eine grosse Rechengenauigkeit keinen Sinn.

Unter diesen Voraussetzungen folgt aus (II) für den Strömungsstrom:

$$J_q = \frac{A D \zeta r^2 p}{4 \mu l} - \frac{B D^2 \zeta^2 E r}{4 \pi \mu l d}, \tag{13a}$$

wobei die Koeffizienten

$$A = 1 - \frac{d}{2r} + \frac{1}{8}\left(\frac{d}{r}\right)^2, \tag{20}$$

$$B = 1 - \frac{1}{8}\frac{d}{r} \tag{21}$$

die Krümmung der Doppelschicht für $r > d$ näherungsweise berücksichtigen. Mit abnehmendem $\frac{d}{r}$ nähern sich A und B dem Werte Eins. Das zweite Glied in Gleichung (13a) ist identisch mit J_0.

Für das Strömungspotential erhält man:

$$E = \frac{AD\zeta}{4\pi\mu\lambda} p, \tag{2b}$$

wobei

$$\lambda_0 = \lambda - \lambda_q = \frac{BD^2\zeta^2}{4\pi^2\mu r d}. \tag{15a}$$

Unter den obigen Voraussetzungen folgt aus (I):

$$u_\mu = u_p + u_E = \frac{p}{2\mu l}\left(ry - \frac{y^2}{2}\right) - \frac{DE\zeta}{4\pi\mu l}\left(1 - e^{-4\frac{y}{d}}\right). \tag{22}$$

Das erste Glied der rechten Seite stellt das Parabelprofil der Poiseuilleschen Strömung dar und das zweite Glied beschreibt das Geschwindigkeitsprofil der allein durch elektrische Kräfte erzeugten Strömung. Aus (22) erhält man für die über dem Querschnitt gemittelte Geschwindigkeit:

$$\bar{u} = \frac{pr^2}{8\mu l} - \frac{ADE\zeta}{4\pi\mu l}. \tag{23}$$

Hier ist das erste Glied der rechten Seite die Poiseuillesche Formel. Für $\frac{d}{r} \sim 0$ geht das zweite Glied in den bekannten Ausdruck für die mittlere Geschwindigkeit der elektrosmotischen Strömung über.

Die Gleichungen (22) und (23) gelten für jedes beliebige Potential E. Ist E das Strömungspotential [Gleichung (2b)], so gehen (22) und (23) über in:

$$u_\mu = \frac{prd}{4\mu l}\left(2\frac{y}{d} - \frac{y^2}{rd} - \frac{A\lambda_0}{B\lambda}\left(1 - e^{-4\frac{y}{d}}\right)\right), \tag{24}$$

$$\bar{u} = \frac{pr^2}{8\mu l}(1 - \psi), \tag{25}$$

wobei

$$\psi = \frac{2A^2 d\lambda_0}{Br\lambda}. \tag{25a}$$

Die Zahl ψ ist ein Mass für die wirksame Öffnung einer Kapillaren gegenüber Druckunterschieden. Bei $\psi = 1$ ist die Kapillare „verschlossen", bei $\psi = 0$ ist die Mengenförderung ungehindert und es gilt das Poiseuillesche Gesetz.

Die elektrosmotische Drosselung besteht darin, dass die Geschwindigkeit des inneren Teiles der Doppelschicht gegenüber der Poiseuilleschen Geschwindigkeit herabgesetzt ist und dass die im Innern transportierte Flüssigkeitsmenge durch die Rückströmung der wandnahen Schichten zum Teil kompensiert wird (Fig. 1, $\psi \sim 0{\cdot}9$).

Dies sind Verhältnisse, wie sie ganz ähnlich bei der elektrosmotischen Drucksteigerung auftreten. Im ersten Fall ist das Druckgefälle die Ursache des drosselnden Potentialgefälles, im zweiten Fall ist das Potentialgefälle die Ursache des drosselnden Druckgefälles. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Fällen besteht darin, dass ein blockierendes Druckgefälle bei jeder Rohrweite zu erzielen ist, während das Gefälle des Strömungspotentials nur in sehr engen Kapillaren ($r \sim d$) die mittlere Geschwindigkeit wesentlich herabsetzen kann.

Für zu vernachlässigendes λ_q ist ψ nur noch von $\frac{d}{r}$ abhängig. Diese ψ-Funktion ist in Fig. 3 dargestellt.

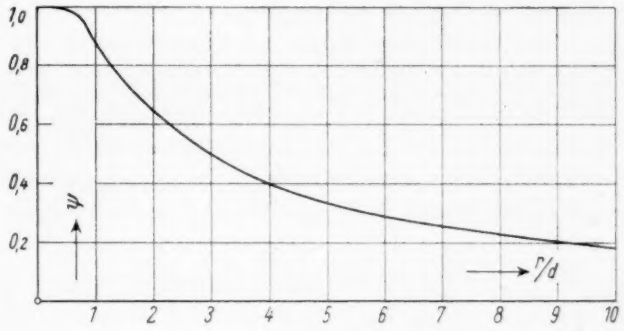


Fig. 3.

Ist $\frac{d}{r}$ klein gegenüber Eins, so erhält man näherungsweise

$$\psi = \frac{2\,\lambda_0 d}{\lambda r}. \tag{25b}$$

Ist überdies $\lambda \sim \lambda_0$, so besagt diese Formel, dass bei Kapillaren, deren Radien gross sind gegenüber der Doppelschichtdicke, die Doppelschicht bei starker elektrosmotischer Rückwirkung als „Wandverdickung" betrachtet werden kann. (Man führe in die POISEUILLEsche Formel $r-d$ statt r ein; man erhält dann $\psi \sim 2\frac{d}{r}$.) Die Doppelschicht erscheint in diesem Falle als starr, da Vorströmung und Rückströmung in der Doppelschicht annähernd die gleiche Menge fördern (Fig. 2, u_1). Bei Kapillaren, deren $\frac{r}{d} > 100$ ist, ist der Einfluss der elektrosmotischen Rückwirkung des Strömungspotentials auf den Durchtritt von Flüssigkeiten unbedeutend.

F. Zusammenfassung.

1. An Grenzflächen, wo sich die ζ-Potentiale bei ruhender Flüssigkeit zeitlich verändern, sind auch bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten (wie sie z. B. in engen Kapillaren auftreten) ungewöhnliche ζ-Potentiale zu erwarten.

2. Die Saxeensche Bezeichung (Strömungspotential | Druckunterschied = elektrosmotisch überführte Flüssigkeitsmenge | Stromstärke) gilt auch für Kapillarsysteme, bei denen die konvektive Oberflächenleitfähigkeit eine Rolle spielt.

3. Durch die Feldkräfte des Strömungspotentials wird die Strömungsgeschwindigkeit in der Doppelschicht verlangsamt. Bei überwiegender Oberflächenleitfähigkeit erfolgt der Rücktransport der an den Rohrenden freiwerdenden Ladungen im wesentlichen durch eine Rückströmung des wandnahen Teiles der Doppelschicht. Hierdurch wird die mittlere Strömungsgeschwindigkeit herabgesetzt. Die Durchlässigkeit einer Kapillaren gegenüber Druckunterschieden kann aber nur dann durch die Feldkräfte des Strömungspotentials wesentlich vermindert werden, wenn der Querschnitt der Doppelschicht einen nicht zu vernachlässigenden Teil des Flüssigkeitsquerschnittes ausmacht.

4. Es wurden die elektrokinetischen Grundgleichungen für enge Kapillaren aufgestellt und unter vereinfachenden Annahmen Beispiele gerechnet. Die Grundgleichung für den Konvektionsstrom gilt auch für weite Rohre, bei denen im Innern Turbulenz herrscht. Der turbulente Zustand ist im Bereich der Doppelschicht nicht existenzfähig (was durch frühere Versuche des Verfassers bestätigt wird).

Die Kinetik der Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und Kaliumferrocyanid in neutraler Lösung.

Von

Josef Holluta und Walter Herrmann.

(Eingegangen am 2. 8. 33.)

Die Kinetik der Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und Kaliumferrocyanid wird nach Auffindung einer geeigneten Abstoppungsmethode untersucht, starke Störungen und ein Versagen der klassischen Methoden zur Bestimmung der Reaktionsordnung festgestellt. Die Hauptstörungsursache ist das vorhandene starke elektrostatische Ionenfeld und im besonderen ein starker reaktionsbeschleunigender Einfluss der Kaliumionen. Demzufolge verschwindet ein grosser Teil der Störungen in konzentrierter Kaliumsalzlösung. Die Reaktion verläuft dann zweiter Ordnung. Der Einfluss der Reaktionsendprodukte, der Temperatur und des Lichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird ermittelt und ein vorläufiges Reaktionsschema aufgestellt, das die niedrige Reaktionsordnung zu erklären sucht.

Einleitung.

Die Reaktion:

$$S_2O_8'' + 2[Fe(CN)_6]'''' = 2SO_4'' + 2[Fe(CN)_6]''' \qquad (1)$$

verläuft in neutraler Lösung zwischen hochgeladenen Ionen in einem starken elektrostatischen Feld. Sie zeigt auch insofern eine Besonderheit, als sich während des Vorganges die Zahl der vorhandenen Ionen ändert. Da dieser Reduktions-Oxydationsprozess auch in der analytischen Chemie eine gewisse Rolle spielt, schien es von Interesse, ihn kinetisch zu untersuchen und in weiterer Folge auch die Gültigkeit der neueren Anschauungen über den Verlauf von Ionenreaktionen zu überprüfen.

Persulfationen reagieren mit zahlreichen Reduktionsmitteln. Vorgänge dieser Art waren schon wiederholt Gegenstand physikalisch-chemischer, insbesonders reaktionskinetischer Untersuchungen. Besonders eingehend wurde die Reaktion:

$$S_2O_8'' + 2J' = 2SO_4'' + J_2 \qquad (2)$$

studiert[1]). Es zeigten sich Störungen, die insbesondere mit der intermediären Bildung von J_3' zusammenhängen. In neuerer Zeit haben

[1]) Ausführliche Literaturangaben über diese und andere S_2O_8''-Reduktionen bei A. Kiss und Mitarbeitern (siehe Fussnote 1, S. 454) und in der Dissertation des einen von uns (W. Herrmann), Deutsche Technische Hochschule, Brünn 1932.

besonders A. Kiss und seine Mitarbeiter[1]) den Mechanismus dieses Vorganges, die Katalyse und Neutralsalzwirkung bei demselben untersucht. Die Reaktion ist lichtempfindlich.

Von weiteren Reaktionen dieser Art waren insbesonders die S_2O_8''-Reduktion durch NH_3, $(NH_4)^{\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $(COO)_2''$, PO_3' und S_2O_3'' Gegenstand mehrfacher Untersuchungen[2]). Auch hier zeigen sich starke Störungen, Neben- und Folgewirkungen, katalytische Einflüsse und dergleichen, so dass, ebenso wie bei der vorerwähnten S_2O_8''-Reduktion durch J', von einer völligen Klärung der herrschenden Verhältnisse nicht gesprochen werden kann.

Andererseits ist auch die Oxydation von $[Fe(CN)_6]''''$ durch O_2, Luft, Halogene, im besonderen J_2, JO_3', wiederholt behandelt worden[3]). Auch diese Prozesse verlaufen sämtliche gestört. Meist ist starke Gegenwirkung vorhanden, immer ist die Salzwirkung bemerkenswert.

Die Tatsache, dass $K_4Fe(CN)_6$ durch Persulfate zu $K_3Fe(CN)_6$ oxydiert wird, war schon J. Marshall[4]) bekannt. C. Beck[5]) erhielt ein Verfahren zur Herstellung von rotem Blutlaugensalz aus konzentrierten Lösungen von gelbem Blutlaugensalz durch Behandeln mit verdünnten Ammon- bzw. Natriumpersulfatlösungen patentiert.

M. Dittrich und C. Hassel[6]) haben zuerst die Oxydation von Ferrocyaniden durch Persulfate in wässeriger Lösung zur gewichtsanalytischen Ferrocyanidbestimmung angewendet. Sie arbeiten in schwachsauerer Lösung, wobei beim Erhitzen das gebildete Ferricyanid zerstört und das Eisen auf dem üblichen gravimetrischen Wege ermittelt wird.

A. Schwicker[7]) hat den quantitativen Verlauf des Vorganges gemäss Gleichung (1) sowohl bei Zimmertemperatur als auch beim Erwärmen auf etwa 60° C festgestellt und darauf eine massanalytische Methode zur Bestimmung von Persulfaten gegründet. Bei dieser wird mit einem Überschuss von $K_4Fe(CN)_6$ reduziert und der unverbrauchte Rest des Reduktionsmittels entweder jodometrisch oder

[1]) A. Kiss und Mitarbeiter, Rec. Trav. chim. **46**, 225. 1927; **47**, 619. 1928; **48**, 7. 1929; Z. physikal. Ch. **128**, 71. 1927; **134**, 26. 1928; Acta chem. min. et phys. Univ. Szeged **1**, 2. 1928. [2]) Literatur bei W. Herrmann, Diss., Brünn 1932. [3]) Ausführliche Literaturangaben in: Abegg, Handb. d. anorg. Ch. IV, 3. Aufl., 2. Teil B. 526 ff. [4]) J. Marshall, J. chem. Soc. London **59**, 771. 1891. [5]) C. Beck, DRP 81927, 1894; 83966, 1894. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 698, 1036. 1895. [6]) M. Dittrich u. C. Hassel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1929. 1903. [7]) A. Schwicker, Z. anal. Ch. **74**, 433. 1928.

oxydimetrisch ermittelt. A. KURTENACKER und H. KUBINA[1]) bestätigten die Ergebnisse A. SCHWICKERS.

Potentialmessungen in gemischten Lösungen von $[Fe(CN)_6]''''$, $[Fe(CN)_6]'''$, S_2O_8'' und SO_4'' im Zusammenhang mit der Geschwindigkeit der Persulfatreduktion durch Ferrocyanide wurden von R. N. J. SAAL[2]) vorgenommen. In Aussicht gestellte kinetische Messungen des genannten Verfassers sind aber bis nun nicht veröffentlicht worden.

Ausserdem liegen zahlreiche Untersuchungen über das Potential des Vorganges:

$$[Fe(CN)_6]''' + \ominus \rightleftarrows [Fe(CN)_6]'''' \qquad (3)$$

vor[3]). Das Potential ist stark abhängig von der Natur des vorhandenen Kations. Schliesslich hat I. N. BRÖNSTED[4]) den Verlauf des Vorganges (1) qualitativ auf Salzwirkung untersucht und letztere stark positiv gefunden.

Aus diesen Angaben geht hervor, dass reaktionskinetische Untersuchungen über die Reduktion von Persulfaten durch Ferrocyanide noch vollkommen fehlen.

Versuchsmethodik.

Die angewendete Untersuchungsmethode war dieselbe, wie sie der eine von uns (J. HOLLUTA[5])) bei seinen früheren kinetischen Untersuchungen, insbesondere der Permanganatreduktion, angewendet und ausführlich beschrieben hat. Die Abstoppung der Reaktion erfolgte durch Einfliessenlassen eines bestimmten Volumens des Reaktionsgemisches in überschüssige mit H_2SO_4 angesäuerte $KMnO_4$-Lösung. Dadurch wird das noch unveränderte $[Fe(CN)_6]''''$ unmessbar rasch durch MnO_4' oxydiert. Das noch vorhandene S_2O_8'' stört unter diesen Bedingungen nicht.

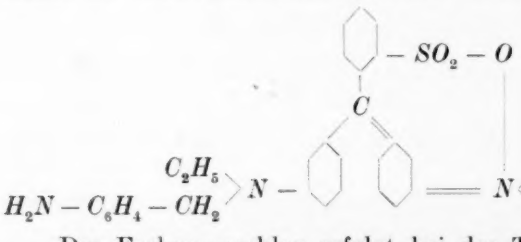
In der Lösung sind daher vorhanden: MnO_4', S_2O_8'' und $[Fe(CN)_6]'''$ als oxydierende Ionen. Daneben finden sich noch die zugehörigen Kationen, $H^{\cdot}$ und SO_4'' vor. Die Schwierigkeit besteht nun darin, das noch vorhandene MnO_4' titrimetrisch zu bestimmen.

Versuche mit $(COOH)_2$ und As_2O_3 führten nicht zum Ziele. Als unter gewissen Bedingungen brauchbar erwies sich die Titration von MnO_4' mit verdünnter H_2O_2-Lösung; die Anwesenheit der anderen Oxydationsmittel störte nicht. Nur war der Farbumschlag, welcher aus

[1]) A. KURTENACKER und H. KUBINA, Z. anal. Ch. **83**, 14. 1930. [2]) R. N. J. SAAL, Rec. Trav. chim. **47**, 86. 1928. [3]) Eingehende Literaturangaben R. ABEGG, Handb. d. anorg. Ch. IV, 3. Aufl., 2. Teil, A 319 ff. [4]) I. N. BRÖNSTED, Z. physikal. Ch. **102**, 169. 1922. [5]) J. HOLLUTA, Z. physikal. Ch. **101**, 34. 1922.

Rotbraun (Gemisch von MnO_4' und $[Fe(CN)_6]'''$) in Gelb ($[Fe(CN)_6]'''$) erfolgte, nur bei gutem Licht genau erkennbar, und es musste ausserdem die H_2O_2-Lösung täglich nachgestellt werden.

Eine einwandfreie Titration des MnO_4' gelang schliesslich mit Hilfe von etwa $^1/_{10}$ norm. $K_4Fe(CN)_6$-Lösung unter Anwendung des von J. Knop[1]) vorgeschlagenen Indicators Erioglaucin A. Dieser Farbstoff ist ein Triphenylmethanderivat, das in Wasser mit blauer Farbe löslich ist. Seine Konstitutionsformel ist folgende:



Der Farbenumschlag erfolgt bei der Titration von Ferrosalzen oder Ferrocyaniden mit MnO_4' aus Nickelgrün in Rotbraun[2]). Der Indicator kann in unserem Falle infolge seiner Unbeständigkeit gegen MnO_4' erst nahe dem Titrationsendpunkt zugesetzt werden. Der Farbenumschlag erfolgt dabei natürlich von Rotbraun in Grün. Der Wirkungswert der verwendeten $K_4Fe(CN)_6$-Lösung gegen $KMnO_4$ wurde sicherheitshalber vor jedem Versuch festgestellt.

Die Titrationsgemische waren ziemlich stark sauer. Da, wie Versuche ergaben, die Reaktion zwischen S_2O_8'' und $[Fe(CN)_6]''''$ durch H^*-Ionen stark verzögert wird, treten auch bei der Rücktitration des MnO_4' mit $[Fe(CN)_6]''''$-Lösung keine Störungen durch das anwesende S_2O_8'' auf.

Die Ermittlung des im Reaktionsgemisch zu den entsprechenden Zeiten noch vorhandenen $[Fe(CN)_6]''''$ erfolgte nach vorstehendem daher auf folgende Weise:

Der aus dem insgesamt vorhandenen Reaktionsvolumen zur Zeit ϑ abpipettierte Anteil wurde in das vorbereitete Abstoppungsgemisch bestehend aus etwa 200 cm³ H_2O, 20 bis 25 cm³ H_2SO_4 (1:4), 20 bis 30 cm³ $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$-Lösung einfliessen gelassen. Die ursprünglich purpurrote Lösung wurde mit $^1/_{10}$ norm. $K_4Fe(CN)_6$-Lösung bis zu schwach braunem Stich titriert, dann 1 cm³ 0·1%ige Erioglaucinlösung zugesetzt und bis zur dauernden Grünfärbung titriert. Die Differenz zwischen den bei dieser Titration verbrauchten

[1]) J. Knop, Z. anal. Ch. **77**, 111. 1929; **85**, 253. 1931. [2]) Über den Chemismus des Farbenumschlages siehe J. Knop, loc. cit.

und zur Titration der vorgelegten $KMnO_4$-Menge verbrauchten Kubikzentimeter $K_4Fe(CN)_6$-Lösung entsprechen somit den im Reaktionsgemisch noch vorhandenen Mengen $[Fe(CN)_6]''''$.

Verwendet wurden chemisch reine Präparate, die teils zur weiteren Reinigung noch umkristallisiert wurden. Die Versuchstemperatur war in der Regel 15° C, bei einigen Versuchen auch 20° und 25° C; letzteres ist in den folgenden Tabellen stets besonders angegeben. Die Temperatur im Thermostaten schwankte höchstens um $\pm 0{\cdot}2°$ C.

Die Reaktionsordnung.

Die Kenntnis der Ordnung einer chemischen Reaktion ist sehr wichtig und grundlegend für die Aufklärung des Reaktionsmechanismusses und zur Feststellung des geschwindigkeitsbestimmenden Teilvorganges, der bei einem Prozess, in welchem mehrere Moleküle miteinander reagieren, stets anzunehmen ist. Jeder zwischen Ionen verlaufende Vorgang zeigt Störungen, die vorwiegend auf das Vorhandensein des starken elektrostatischen Ionenfeldes zurückzuführen sind, das eine gewisse Ordnung der Moleküle in Gruppen bedingt. Das Ausmass dieser Störungen hängt also in erster Linie von der Ionenkonzentration und von der Ionenladung ab.

Bei langsam verlaufenden Vorgängen äussern sich diese Störungen vor allem darin, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten des Vorganges sehr stark von der Anfangskonzentration der Stoffe beeinflusst werden. Dies hat zur Folge, dass sich die Konstantenwerte auch im Verlaufe jedes einzelnen Versuches mehr oder weniger ändern, da ja die Konzentration der reagierenden Stoffe stets abnimmt.

Es ist der Zweck der vorliegenden ersten Versuche festzustellen, in welcher Stärke dieser auch als Salzwirkung bekannte Einfluss unter den gewählten Konzentrationsbedingungen sich bemerkbar macht und inwieweit die klassischen Methoden zur Bestimmung der Reaktionsordnung noch anwendbar sind.

Aus diesem Grunde wurden Versuche angestellt, bei denen die Anfangskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer geändert wurden. Als niedrigste Konzentration wurden 0·00625 R.äqu. gewählt und ein ziemlich grosses Konzentrationsintervall bis 0·05 R.äqu. untersucht. Noch tiefer mit der Anfangskonzentration herabzugehen verbot der dann zu beobachtende sehr langsame Verlauf des Vorganges und die Tatsache, dass die angewendete Analysenmethode nicht mehr die geforderte Genauigkeit hatte.

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte nach den für eine Reaktion zweiter und dritter Ordnung geltenden Gleichungen, die in integrierter Form bei äquivalenten Mengen der Reaktionsteilnehmer

$$k_2 = \frac{x}{\vartheta \cdot a\,(a-x)} \tag{4}$$

$$k_3 = \frac{1}{2\,\vartheta}\left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right), \tag{5}$$

bei nichtäquivalenten Mengen

$$k_2 = \frac{2{\cdot}303}{(a-b)\,\vartheta} \log \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)} \tag{6}$$

$$k_3 = \frac{1}{(a-b)^2\,\vartheta}\left[\frac{x\,(a-b)}{a\,(a-x)} + 2{\cdot}303 \log \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}\right] \tag{7}$$

lauten.

Die Tabellen 1 bis 6 zeigen die Ergebnisse dieser Versuche. Am Kopf der Tabellen sind stets die Anfangskonzentrationen in Reaktionsäquivalenten und Molen angegeben, unter ϑ steht die Zeit in Minuten.

Tabelle 1. Versuch 1.

$a = 0{\cdot}05$ R.Äqu. $K_4Fe(CN)_6$.
$b = 0{\cdot}05$ R.Äqu. $K_2S_2O_8$.

ϑ	$x \cdot 10^2$	k_2	k_3
1	1·023	5·14	116
2	1·767	5·47	139
4	2·602	5·42	167
6	3·126	5·56	204
10	3·693	5·65	273
21·3	4·343	6·20	533
30	4·493	5·91	642
60	4·756	6·49	1397

k_2-Mittelwert: 5·73

Tabelle 2. Versuch 2.

$a = 0{\cdot}0250$ R.Äqu. $K_4Fe(CN)_6$.
$b = 0{\cdot}0250$ R.Äqu. $K_2S_2O_8$.

ϑ	$10^2 \cdot x$	k_2	k_3
1	0·165	2·66	113
2	0·292	2·65	113
4	0·563	2·77	133
6	0·755	2·89	141
10·5	1·100	2·45	167
20	1·513	3·03	212
30	1·732	3·01	256
45	1·976	3·35	387
60	2·081	3·31	461

k_2-Mittelwert: 2·90

Tabelle 3. Versuch 3.

$a = 0{\cdot}0125$ R.Äqu. $K_4Fe(CN)_6$.
$b = 0{\cdot}0125$ R.Äqu. $K_2S_2O_8$.

ϑ	$10^2 \cdot x$	k_2	k_3
1	0·025	1·63	133
2	0·050	1·67	136
4	0·094	1·63	135
6	0·131	1·56	133
10	0·203	1·55	138
20	0·358	1·61	154
30	0·477	1·65	172
60	0·694	1·66	216
90	0·816	1·67	259

k_2-Mittelwert: 1·63.

Tabelle 4. Versuch 4.

$a = 0{\cdot}00625$ R.Äqu. $K_4Fe(CN)_6$.
$b = 0{\cdot}00625$ R.Äqu. $K_2S_2O_8$.

ϑ	$10^2 \cdot x$	k_2	k_3
1	0·006	(1·577)	255
5	0·021	(1·118)	182
10	0·034	0·932	154
25	0·073	0·847	125
60	0·151	0·848	157
100	0·214	0·835	168
150	0·276	0·845	189
240	0·348	0·838	218
305	0·385	0·842	243
390	0·406	0·762	235

k_2-Mittelwert: 0·844.

Tabelle 5. Versuch 5.

$a = 0{\cdot}0250$ R.Äqu. $K_4Fe(CN)_6$.
$b = 0{\cdot}0500$ R.Äqu. $K_2S_2O_8$.

ϑ	$10^2 . x$	k_2	k_3
1	0·419	3·84	172
2	0·742	3·82	184
4	1·216	3·88	224
6	1·535	3·90	338
10	1·937	4·00	391
20	2·302	3·84	776
30	2·423	3·76	1529
45	2·488	4·14	7209

k_2-Mittelwert: 3·89.

Tabelle 6. Versuch 6.

$a = 0{\cdot}0500$ R.Äqu. $K_4Fe(CN)_6$.
$b = 0{\cdot}0250$ R.Äqu. $K_2S_2O_8$.

ϑ	$10^2 \cdot x$	k_2	k_3
1	0·464	4·32	88
2	0·850	4·58	93
4	1·368	4·73	112
6	1·672	4·67	119
10	2·015	4·50	127
20	2·356	4·44	157
30	2·408	3·53	117

k_2-Mittelwert: 4·42.

unter x die umgesetzte Menge in Reaktionsäquivalenten, k_2 und k_3 sind die nach obigen Formeln berechneten Geschwindigkeitskonstanten. Von einer Wiedergabe der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse wurde, um Raum zu sparen, abgesehen.

Die bereits erwähnte starke Konzentrationswirkung kommt zunächst in der starken Abhängigkeit besonders der k_2-Werte von der Anfangskonzentration zum Ausdruck. Diese k_2-Werte sind in der Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7.

Abhängigkeit von k_2 und k_3 von der Anfangskonzentration.

Vers. Nr.	Anfangskonzentration $a = b$	k_2	k_3 bei 25% Umsatz	k_3 bei 50% Umsatz
1	0·05000	5·73	130	160
2	0·02500	2·90	140	195
3	0·01250	1·63	150	210
4	0·00625	0·844	—	—

Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung sinken bei Abnahme der Anfangskonzentration von 0·0500 auf 0·00625 R.Äqu./Liter bis auf 18·7% ihres Wertes, während die Schwankungen der k_3-Werte im gleichen Konzentrationsintervall bedeutend geringer sind. Dabei beobachtet man befriedigende Konstanz der k_2-Werte innerhalb eines jeden Versuches und einen starken ansteigenden Gang der k_3-Werte unter den gleichen Bedingungen.

Diese Erscheinung ist sehr auffallend insofern, als sich ja die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer innerhalb eines jeden Versuches ebenfalls stark ändern.

In manchen Fällen macht sich ein leichter Anstieg der k_2-Werte innerhalb des Versuches bemerkbar, der mitunter sogar gegen Schluss des Versuches einem leichten neuerlichen Absinken auf den Anfangswert Platz macht. Obwohl die x-ϑ-Kurve keines der für die autokatalytischen Prozesse charakteristischen Merkmale zeigt, schien doch eine Untersuchung des Einflusses der Reaktionsendprodukte am Platze, denn auch der immer beobachtete starke Anstieg der k_3-Werte könnte auf einen derartigen Umstand zurückzuführen sein. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigt Tabelle 8.

Tabelle 8. Einfluss der Reaktionsendprodukte auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Vers. Nr.	2	7	8	9
Zugesetzte Menge der Reaktionsendprodukte je Mole K_2SO_4 und $K_3Fe(CN)_6$	0·0000	0·0500	0·1000	0·2500
k_2-Mittelwert	2·90	5·37	8·97	12·05
Oberer und unterer k_3-Wert	113, 461	225, 1355	218, 1355	1167, 4010

Diese vorerwähnten Erscheinungen verschwinden nicht. Es ist eine sehr starke Geschwindigkeitserhöhung festzustellen, die wohl vorwiegend als Salzwirkung im Sinne der BRÖNSTEDschen Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit[1]) zu deuten ist, welche bei Reaktionen wie die unsere einen stark positiven Salzeffekt verlangt.

Sowohl bei Anwendung der VAN 'T HOFFschen Methode zur Bestimmung der Reaktionsordnung, als auch bei dem ebenfalls angewendeten Verfahren nach A. A. NOYES ergeben sich für die Reaktionsordnung auffallende Werte. Nach VAN 'T HOFF ergibt sich für die Gesamtreaktionsordnung im Mittel aus acht Berechnungen, denen die Versuche 1, 2 und 3 zugrunde gelegt wurden, der Wert 2·98, für die Reaktionsordnung des $K_2S_2O_8$ der Wert 1·22 und für die des $K_4Fe(CN)_6$ der Wert 1·41. Ebenso erweisen sich die Zeiten gleichen relativen Umsatzes nach A. A. NOYES bei den Versuchen 1 bis 4 der zweiten Potenz der Anfangskonzentration proportional.

Die Anwendung der klassischen Methoden zur Bestimmung der Reaktionsordnung deutet auf eine Reaktion dritter Ordnung, während die Geschwindigkeitskonstanten des Vorganges sich ganz abweichend verhalten. Man erhält gute Konstanz für die Geschwindigkeits-

[1]) I. N. BRÖNSTED, Z. physikal. Ch. **102**, 169. 1922; **115**, 337. 1925.

koeffizienten zweiter Ordnung innerhalb jedes Versuches bis zum Schluss der Reaktion, findet jedoch eine sehr starke Abhängigkeit ihrer Werte von der Anfangskonzentration der Teilnehmer. Dagegen zeigen die Konstanten dritter Ordnung im Verlaufe jedes Versuches einen sehr stark ansteigenden Gang, erweisen sich aber in ihrem Zahlenwert bedeutend weniger abhängig von der Anfangskonzentration. Das Ergebnis der Berechnungen nach den klassischen Methoden kann daher nicht als einwandfrei betrachtet werden.

Wichtig ist aber die Art der Beeinflussung, welche die Konstanten zweiter Ordnung erfahren. Daraus geht hervor, dass die Änderung der Ionenzahl, wie sie während der Reaktion eintritt, keinen besonderen Einfluss auf die Grösse der Geschwindigkeitskoeffizienten hat, dass aber ein solcher Einfluss, und zwar in sehr hohem Ausmasse, bei einer Änderung der Feldstärke des Ionenfeldes auftritt, die ja stattfinden muss, wenn einer oder beide der Reaktionsteilnehmer in ihrer Anfangskonzentration geändert werden.

Ja man kann sagen, dass dieser Einfluss vorwiegend die absolute Grösse der Geschwindigkeitskoeffizienten bestimmt.

Soll nun trotzdem die Reaktionsordnung ermittelt werden, so ist zunächst dieser Einfluss auszuschalten. Dies kann dadurch erfolgen, dass man die Reaktion in konzentrierter Salzlösung verlaufen lässt.

Deshalb wurden Versuche angestellt, bei welchen als Medium nicht Wasser, sondern eine möglichst konzentrierte K_2SO_4-Lösung angewendet wurde. Die angewendete Salzlösung enthielt 0·493 Mole K_2SO_4 im Liter.

Die Ergebnisse der Versuche zeigen die Tabellen 9 bis 12.

Tabelle 9. Versuch 10.

0·00617 R.Äqu. $K_4Fe(CN)_6$.
0·00617 R.Äqu. $K_2S_2O_8$.

ϑ	$10^2 \cdot x$	k_2
1·09	0·050	(13·36)
3	0·111	11·85
6	0·177	10·88
15	0·297	10·05
20	0·338	9·86
30·17	0·396	9·63
45	0·451	9·80
60	0·481	9·62
100	0·527	9·55

k_2-Mittelwert: 10·16.

Tabelle 10. Versuch 11.

0·01234 R.Äqu. $K_4Fe(CN)_6$.
0·01234 R.Äqu. $K_2S_2O_8$.

ϑ	$10^2 \cdot x$	k_2
1	0·163	(11·99)
3	0·358	10·69
6	0·546	10·35
10	0·701	10·21
15	0·769	(8·51)
20	0·895	10·08
30	0·988	10·05
45	1·063	10·11
60	1·108	10·43

k_2-Mittelwert: 10·27.

Tabelle 11. Versuch 12.

0·00617 R.Äqu. $K_4Fe(CN)_6$.
0·01234 R.Äqu. $K_2S_2O_8$.

ϑ	$10^2 \cdot x$	k_2
1	0·094	(13·85)
3	0·204	11·52
6	0·311	11·07
10	0·400	10·55
15	0·470	10·33
20·17	0·515	10·07
30	0·562	9·77
46	0·597	9·67
60	0·608	9·61

k_2-Mittelwert: 10·33.

Tabelle 12. Versuch 13.

0·01234 R.Äqu. $K_4Fe(CN)_6$.
0·00617 R.Äqu. $K_2S_2O_8$.

ϑ	$10^2 \cdot x$	k_2
1	0·082	(11·91)
2	0·138	10·96
4	0·228	10·40
6	0·298	10·34
10	0·395	10·31
20	0·511	9·96
30	0·569	10·48
45	0·599	10·30
60·5	0·612	11·29

k_2-Mittelwert: 10·51.

Vergleicht man zunächst die Werte von k_2 mit den bei den Versuchen 1 bis 4 erhaltenen, so ist die starke Beschleunigung, welche die Reaktion durch Anwesenheit des Neutralsalzes erfährt, direkt ersichtlich. Gleichzeitig zeigt sich, dass die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung nicht mehr von der Anfangskonzentration abhängig sind, obwohl sich besonders bei den Versuchen 10 und 13 ein sinkender Gang der k_2-Werte während des Versuches bemerkbar macht.

Auch die Versuchsfehler sind bei diesen Versuchen grösser, denn der Indicatorumschlag scheint durch die Gegenwart des Neutralsalzes ungünstig beeinflusst zu werden und wird unscharf.

Tabelle 13. Reaktionsordnung in konzentrierten K_2SO_4-Lösungen nach J. H. van 't Hoff.

Reaktionsordnung	Versuchs-Nr.	n = Reaktionsordnung bei ϑ_1 (ϑ_2) in Minuten 1 (1)	3 (3)[1]	6 (6)	10 (15)[2]	im Mittel
der Gesamtreaktion	10 und 11	1·64	1·85	2·00	1·86	1·90
des $K_4Fe(CN)_6$ . . .	10 „ 13	0·71	0·69	0·72	0·86	0·79
des $K_2S_2O_8$	10 „ 12	0·91	0·87	0·79	1·18	0·97

Die Tabelle 13 zeigt weiter, dass nunmehr einwandfrei die Ordnung der Reaktion bestimmt werden kann. Die Reduktion von $K_2S_2O_8$ durch $K_4Fe(CN)_6$ verläuft nach der zweiten Ordnung.

Anschliessend mögen noch einige vorläufige Bemerkungen über die in diesem Falle ganz besonders starke Salzwirkung Platz finden. Vergleicht man den beschleunigenden Einfluss, den ein Zusatz der Endprodukte (K_2SO_4 und $K_3Fe(CN)_6$) und das im Falle der Ver-

[1]) Bei Versuch 10 und 13: 4 (3). [2]) Bei Versuch 10 und 11: 15 (15).

suche 10 bis 13 zugesetzte K_2SO_4 ausübt, so beobachtet man keinen wesentlichen Unterschied in der beschleunigenden Wirkung in beiden Fällen. Dies wird besonders dann deutlich, wenn man die Geschwindigkeitskonstanten als Funktionen der vorhandenen $K^{\cdot}$-Konzentrationen aufträgt.

Bestätigt wird dies noch durch die Tatsache, dass bei Verwendung von Natriumsalzen als Teilnehmer die Konzentrationswirkung bedeutend abgeschwächt ist. Man muss also annehmen, dass gerade das nur einwertige Kaliumion, analog wie bei anderen Persulfatreduktionen, einen spezifischen besonders hohen beschleunigenden Einfluss ausübt, der sich im Falle unserer Reaktion als Hauptstörungsursache bemerkbar macht, während die Wirkung der viel höherwertigen Anionen stark zurücktritt. Es wird noch Gelegenheit sein, in einer weiteren Arbeit an Hand der neueren Aktivitätstheorie über diesen spezifischen Einfluss und die Salzwirkung im allgemeinen zu sprechen.

Der Temperaturkoeffizient.

Um die Temperaturabhängigkeit der Reaktion kennenzulernen, wurden die Versuche 1 und 2 bei 25° C wiederholt (Versuche 14 und 15). Die erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung zeigen innerhalb eines jeden der beiden Versuche 14 und 15 eine gute Konstanz, so dass von ihrer ausführlichen Wiedergabe hier Abstand genommen werden kann. Der Versuch 14 ergibt im Mittel einen k_2-Wert von 5·84, der Versuch 15 einen solchen von 10·48.

Daraus ergibt sich für den Temperaturkoeffizienten bei einer Anfangskonzentration von 0·0250 R.Äqu. der Wert 2·01, bei einer solchen von 0·0500 R.Äqu. der Wert 1·83.

Die erhaltene Differenz übersteigt etwas die Versuchsfehlergrenze; da die erhaltenen Werte auch den Einfluss der Temperatur auf die Salzwirkung wiedergeben, wäre daraus zu schliessen, dass diese Wirkung mit steigender Temperatur abnimmt. Verlässliche Schlüsse jedoch lassen sich aus diesem Verhalten nicht ziehen.

Inwiefern eine solche Abnahme der beschleunigenden Wirkung der Kaliumionen mit steigender Temperatur den auf diesem Gebiet herrschenden Anschauungen entspricht, soll bei der Besprechung der Neutralsalzwirkung auf diese Reaktion näher ausgeführt werden.

Versuche über den Einfluss des Lichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Es ist seit längerer Zeit bekannt, dass strahlende Energie in Lösungen von Ferrocyaniden Zersetzungen hervorrufen kann. Da die bisher beschriebenen Versuche in zerstreutem Tageslicht durchgeführt wurden, so war es deshalb erforderlich, eine Reihe von Dunkelversuchen anzuschliessen, um festzustellen, ob auch ein Einfluss des Lichtes auf den Fortgang der Persulfatreduktion durch Ferrocyanide statthat.

Die Veränderungen einer Lösung von $K_4Fe(CN)_6$ durch Strahlung waren schon öfters Gegenstand eingehender Untersuchungen. Während in älteren Arbeiten[1]) im wesentlichen als Ursache der beobachteten Gelbfärbung und der Ausscheidung von Niederschlägen lediglich eine Dissoziation des Komplexes in $Fe^{\cdot\cdot}$- und CN'-Ionen angenommen wird, zeigen neuere Arbeiten verschiedener Verfasser[2]), dass es sich hier um einen viel komplizierteren Vorgang handeln muss. Durch die Untersuchungen von O. Baudisch und Mitarbeitern[2]), G. Rossi und C. Bocchi[3]) und S. Iimori[4]) wurde festgestellt, dass Bildung verschiedener Komplexverbindungen durch Lichteinwirkung erfolgt, die untereinander auf verschiedene Weise in Reaktion treten bzw. zerfallen, je nachdem man bei Gegenwart von Sauerstoff oder unter Luftausschluss arbeitet. Die Lösung wird schliesslich alkalisch und als Endprodukte des Gesamtvorganges treten bei Anwesenheit von Sauerstoff $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$- und OH'-Ionen und wahrscheinlich auch CNO'-Ionen auf.

Vorgänge dieser Art, die also eine weitgehende vom vorhandenen Oxydationsmittel unabhängige Änderung des einen Reaktionsteilnehmers zur Folge haben, müssten selbstverständlich tiefer in den Mechanismus der gemessenen Reaktion eingreifen. Nun verlaufen aber die oben kurz charakterisierten Prozesse sehr langsam und sind in ihrer Geschwindigkeit auch noch stark abhängig von der Bestrahlungsintensität, so dass wesentliche Störungen nicht zu erwarten sind.

---

[1]) J. Matuschek, Ch. Ztg. **25**, 565. 1901. F. Haber, Ch. Ztg. **29**, 652. 1905; Z. Elektrochem. **11**, 846. 1905. G. W. A. Foster, Pr. Chem. Soc. **22**, 136. 1906; J. chem. Soc. London **89**, 912. 1906. [2]) O. Baudisch und L. W. Bass, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2698. 1922. O. Baudisch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2699, 2706. 1929. [3]) G. Rossi und C. Bocchi, Gazz. **55**, 876. 1925. [4]) S. Iimori, Z. anorg. Ch. **167**, 157. 1927.

Tatsächlich ergeben auch Versuche, bei denen das Reaktionsgemisch in vollkommen lichtdicht verschlossenen Flaschen gehalten wurde (Versuche 14 bis 19), dass ein messbarer Einfluss von zerstreutem Tageslicht nicht besteht. Die Tabelle 14 zeigt die bei diesen Versuchen erhaltenen k_2-Werte, denen der jeweils entsprechenden Versuche in zerstreutem Tageslicht gegenübergestellt.

Tabelle 14. Geschwindigkeitskonstanten der Dunkelversuche.

Anfangskonzentrationen im Reaktionsäquivalenten des $K_2S_2O_8$	des $K_4Fe(CN)_6$	k_2-Werte im Tageslicht	im Dunkelversuch
0·0250	0·0250	2·90	3·13
0·0500	0·0500	5·73	5·48
0·0250	0·0500	4·42	4·42
0·0500	0·0250	3·89	3·67

Die festgestellten Differenzen bewegen sich in der Grössenordnung der Versuchsfehler.

Der Reaktionsmechanismus.

Die Tatsache, dass die Reduktion von $K_2S_2O_8$ durch $K_4Fe(CN)_6$ in neutraler Lösung nach der zweiten Ordnung verläuft, während die Bruttogleichung (1) eine Reaktion dritter Ordnung erwarten lässt, ist nicht einfach zu erklären. Nach den vorhandenen Messungen der Leitfähigkeit, der Gefrierpunktserniedrigung und des osmotischen Druckes wässeriger Lösungen von $K_4Fe(CN)_6$ liegt die Zahl der aus einem Molekül gebildeten Teilchen zwischen 3 und 4 näher zu 3[1]). Die Dissoziationsgrade, die sich aus den Ergebnissen der einzelnen Messungen errechnen lassen, sind ebenfalls klein und bewegen sich bei grosser Verdünnung um 50%. Allerdings sind diese Ergebnisse, da es sich um hochgeladene Ionen handelt, nicht allzu sehr in Betracht zu ziehen.

Die sehr starke Salzwirkung lässt vermuten, dass die gemessene Reaktion zwischen Ionen verläuft und unter Berücksichtigung der erwähnten Ergebnisse der physikalischen Messungen an Lösungen der reagierenden und der gebildeten Salze etwa nach der Gleichung

$$S_2O_8'' + 2\,K_2[Fe(CN)_6]'' = 2\,SO_4'' + 2\,[Fe(CN)_6]''' + 4\,K^{\cdot} \qquad (8)$$

oder ganz allgemein nach Gleichung (1) vor sich geht. Zur Erklärung der festgestellten niedrigen Reaktionsordnung könnte man nun nach

[1]) J. H. van 't Hoff, Reicher, Z. physikal. Ch. **3**, 198. 1889. J. H. van 't Hoff, Z. physikal. Ch. **9**, 477. 1892. In neuerer Zeit Burrows, J. chem. Soc. London 123, 2026. 1923.

I. N. BRÖNSTED[1]) die Bildung eines kritischen Komplexes annehmen, die nach der Gleichung

$$S_2O_8'' + K_2[Fe(CN)_6]'' = K_2[Fe(CN)_6 \cdot S_2O_8]'''' \quad (9)$$

(messbar langsam) bzw.

$$S_2O_8'' + [Fe(CN)_6]'''' = [Fe(CN)_6 \cdot S_2O_8]'''''' \quad (10)$$

erfolgen müsste. Dieser höchst labile Komplex müsste dann augenblicklich mit einem zweiten $K_2[Fe(CN)_6]''$-Ion nach der Gleichung

$$K_2[Fe(CN)_6]'' + K_2[Fe(CN)_6 \cdot S_2O_8]'''' = 2[Fe(CN)_6]''' + 2SO_4'' + 4K^{\cdot} \quad (11)$$

bzw.

$$[Fe(CN)_6]'''' + [Fe(CN) \cdot S_2O_8]'''''' = 2[Fe(CN)_6]''' + 2SO_4'' \quad (12)$$

reagieren.

Einzelne vorläufige Versuche haben gezeigt, dass sich beim raschen Ausflocken einer eben gemischten konzentrierten Lösung von $K_4Fe(CN)_6$ und $K_2S_2O_8$ mit viel C_2H_5OH ein grünlich gelber Körper abscheidet, dessen Analyse Schwierigkeiten bereitet und von dem bis nun nur feststeht, dass er kein blosses Gemisch der beiden oben genannten Salze ist.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit bestünde in der Annahme eines vorgelagerten Gleichgewichtes von der Form

$$S_2O_8'' \rightleftarrows 2\,SO_4'. \quad (13)$$

Für die Möglichkeit des Bestehens eines solchen Gleichgewichtes, das unter normalen Bedingungen stark nach links verschoben zu denken wäre, lassen sich einige Unstimmigkeiten anführen, die bei den Messungen der Gefrierpunktserniedrigung und der Leitfähigkeit von verdünnten Kaliumpersulfatlösungen beobachtet worden sind. Die Reaktion selbst müsste dann nach der Gleichung

$$SO_4' + K_2[Fe(CN)_6]'' = SO_4'' + [Fe(CN)_6]''' + 2K^{\cdot} \quad (14)$$

oder bei Formulierung nach BRÖNSTED und Annahme voller Dissoziation des $K_4Fe(CN)_6$ nach den Gleichungen

$$SO_4' + [Fe(CN)_6]'''' = [Fe(CN)_6 \cdot SO_4]'''' \quad (15)$$

$$[Fe(CN)_6 \cdot SO_4]'''' = [Fe(CN)_6]''' + SO_4''. \quad (16)$$

Gegen beide Formulierungen lassen sich Einwände geltend machen, die im Falle der Gleichung (9), deren Zutreffen wahrscheinlich ist, in erster Linie gegen die Formulierung des Komplexes $K_2[Fe(CN)_6 \cdot S_2O_8]''''$ bzw. gegen die Tatsache gerichtet werden müssen, dass dieser höchst instabile Komplex erst mit einem zweiten ebenfalls reaktionsbereiten

[1]) I. N. BRÖNSTED, loc. cit.

Molekül zusammentreffen muss, um weiter reagieren zu können. Auch die Entstehung von freien $K^{\cdot}$-Ionen müsste sich bemerkbar machen. Es ist selbstverständlich, dass diese Formulierung keine endgültige ist. Sie ist nach den Regeln für den kritischen Komplex von I. N. BRÖNSTED[1]) erfolgt und erhebt keinesfalls Anspruch auf strenge Gültigkeit.

Schliesslich lassen sich noch Doppelmoleküle $[Fe(CN)_6]_2''''''$ annehmen, was ebenfalls nicht im Widerspruch mit den Ergebnissen der Bestimmung des VAN 'T HOFFschen Faktors i steht.

Es ist zu hoffen, dass die nähere Untersuchung des Neutralsalzeinflusses und die Wirkung von $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen auf diese Reaktion nähere Aufklärung ergeben wird. Über Untersuchungen dieser Art soll bald berichtet werden.

Zusammenfassung.

1. Die Reaktion zwischen $K_2S_2O_8$ und $K_4Fe(CN)_6$ wurde in neutraler Lösung kinetisch untersucht.

2. Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung sind innerhalb eines jeden Versuches konstant, schwanken jedoch stark bei Änderung der Anfangskonzentration der Reaktionsteilnehmer.

3. Die Geschwindigkeitskonstanten dritter Ordnung sind weit weniger von der Anfangskonzentration der Reaktionsteilnehmer abhängig, zeigen jedoch innerhalb jedes Versuches einen stark steigenden Gang.

4. Alle klassischen Methoden zur Bestimmung der Reaktionsordnung versagen vollständig.

5. Die Störungen haben ihren Hauptgrund in dem Vorhandensein eines starken elektrostatischen Ionenfeldes. Daneben ist eine ganz besonders starke spezifische beschleunigende Wirkung der Kaliumionen anzunehmen.

6. In konzentrierter Kaliumsalzlösung verschwinden die hauptsächlichsten Unregelmässigkeiten vollständig. Die Reaktion erweist sich als nach der zweiten Ordnung verlaufend.

7. Der Temperaturkoeffizient wird bestimmt und in einer Reihe von Versuchen festgestellt, dass zerstreutes Tageslicht keine Reaktionsstörung verursacht.

8. Es wird ein vorläufiges Reaktionsschema angegeben.

[1]) I. N. BRÖNSTED, loc. cit.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.)

Bücherschau.

Lehrbuch der Physik, von MÜLLER-POUILLET. XI. Auflage, Band IV, Teil 3: Elektrische Eigenschaften und Wirkungen der Elementarteilchen der Materie. Bearbeitet von DUNKEL, GERTHSEN, KIRSCH, KOSSEL, STEENBECK, TELLER, WOLF; herausgegeben von ARNOLD EUCKEN. 828 Seiten. Friedrich Vieweg & Sohn, A.G., Braunschweig 1933. Preis geh. M. 54.—, geb. M. 58.—.

Die beiden ersten Teile des vierten Bandes des MÜLLER-POUILLET brachten das klassische Gedankengut der Elektrodynamik zur Darstellung, zum Teil in einer Weise, gegen die Ausstellungen zu machen waren[1]). Um so grösser ist daher die Freude, mit der wir den Lesern dieser Zeitschrift den dritten Teilband empfehlen können, der einen Teil der modernen Physik, nämlich die Lehre von den Elementarteilchen der Materie, zur Darstellung bringt.

Eine kurze Einleitung konstatiert die Existenz des elektrischen Elementarquantums und bespricht die Messungen, die zu seiner Kenntnis führen. Dem folgt der erste Abschnitt „Korpuskularstrahlen", bearbeitet von GERTHSEN und KOSSEL in Danzig. Er behandelt die Kathodenstrahlen, die positiven Strahlen und den Durchgang von Korpuskularstrahlen durch Materie. Der zweite Abschnitt „Gasentladungen" aus der Feder von STEENBECK in Berlin zerfällt in die Kapitel „Unselbständige und selbständige Gasentladungen"; der dritte Abschnitt „Der elektrische Aufbau der Atomkerne", bearbeitet von KIRSCH-Wien und TELLER-Göttingen, behandelt zunächst die Erscheinungen der Radioaktivität, dann die Mannigfaltigkeit der existierenden Atomkerne; dann folgt ein Kapitel über Kernstösse, und der Abschnitt kulminiert in einem Kapitel über den Bau der Atomkerne. Der vierte Abschnitt hat die Herren DUNKEL-Köln und WOLF-Kiel zu Verfassern; er bringt die Lehre von den Atomkräften und den molekularen Kräften zur Darstellung. Im fünften Abschnitt „Dielektrische Polarisation der Atome und Molekeln" behandelt WOLF-Kiel die Molekulartheorie der Polarisation, ihren Zusammenhang mit dem Bau der Molekeln und zum Schluss Pyro- und Piezoelektrizität.

Wie man sieht, ist ein ungeheures Material hier verarbeitet, und zwar in einer Weise, die die Bewunderung jedes Kenners erregen muss. Alle Abschnitte sind des Lobes würdig; wenn wir trotzdem einem Artikel die Palme zuerkennen sollten, so wäre es der erste, der von GERTHSEN und KOSSEL verfasst ist: Hier vereinen sich in vorbildlicher Weise Beherrschung des Stoffes und pädagogisches Feingefühl.

Ein paar Kleinigkeiten sind mir aufgefallen. Bei der Besprechung der Geschwindigkeitsabhängigkeit der spezifischen Ladung der Elektronen findet sich folgender Passus: „BUCHERER, WOLZ und NEUMANN beschränken sich darauf, die

[1]) Einen Irrtum, der mir bei der Besprechung unterlaufen ist, habe ich richtig zu stellen. Ich hatte es getadelt, dass man an Stelle der Einheit „1 Gauss" für die magnetische Feldstärke den Namen „1 Oerstedt" eingeführt und den Namen „1 Gauss" für die Einheit der magnetischen Induktion bestimmt hat, weil ich es als unzweckmässig empfand und empfinde, den Namen einer seit Jahrzehnten eingeführten Einheit abzuändern. Ich hatte dafür den A. E. F. verantwortlich gemacht. Wie mir die Herren v. AUWERS und WALLOT freundlichst mitteilten, ist dies letztere ein Irrtum. Die Änderung der Bezeichnung beruht auf einem internationalen Beschluss. Mein grundsätzliches Urteil wird dadurch nicht geändert.

Maximalablenkung auszumessen." Danach muss der Leser den Eindruck gewinnen, dass alle drei Autoren nach der gleichen Methode gearbeitet haben, und dass sie ausser der maximalen Ablenkung auch noch etwas anderes hätten messen können. Für die BUCHERERsche Methode trifft dies in der Tat zu. BUCHERER hätte aus einer einzigen seiner Aufnahmen die Geschwindigkeitsabhängigkeit der spezifischen Ladung für alle Geschwindigkeiten bestimmen können. Dagegen ist die Methode von WOLZ und NEUMANN eine andere, die überhaupt nur gestattet, den Wert von $\frac{e}{m}$ für eine einzige Geschwindigkeit zu bestimmen. Entsprechend dieser Ungenauigkeit der Darstellung ist auch der Kommentar zu Fig. 89 (die aus der Arbeit meines Schülers G. NEUMANN stammt) missverständlich. Sie enthält nur die (zahlreichen) NEUMANNschen Messungen und die (wenigen) Punkte von BUCHERER, nicht dagegen die Messungen von WOLZ. Merkwürdiger als diese Ungenauigkeit ist aber folgendes: Die genannte Figur stellt gar nicht das letzte Wort in der Angelegenheit dar; man sieht an ihr, dass die Werte für $\frac{e}{m}$ oberhalb 0·7 der Lichtgeschwindigkeit stark streuen. Dieser Umstand hat mich seinerzeit veranlasst, diese Punkte mit einer verbesserten Photometeranordnung nachzumessen und eine Platte NEUMANNS bei 0·85 der Lichtgeschwindigkeit hinzuzunehmen, die mit dem NEUMANNschen Photometer überhaupt nicht ausgemessen werden konnte. Die Resultate dieser Messung sind in einer Mitteilung von mir (Ann. Physik **49**, 1916) enthalten und in einer veränderten Figur zur Darstellung gebracht. Warum haben die Autoren nicht diese letztere Figur, die doch den augenblicklichen Stand der Dinge darstellt, gebracht, sondern eine überholte? Nach der sorgfältigen Diskussion und Besprechung dieser Verhältnisse durch GERLACH im Handbuch der Physik, wo auch die richtige Figur steht, ist doch kaum anzunehmen, dass den Verfassern dieser Sachverhalt unbekannt gewesen ist!

Ein zweiter Wunsch bezieht sich auf die Art der Zitate. Ich habe den Eindruck, dass die verschiedenen Autoren ganz verschieden und ohne gemeinsame Direktive verfahren. Es wäre wünschenswert, dass hier gemeinsame Richtlinien befolgt würden. Es veranlasst mich zu dieser Ausstellung folgende Feststellung: Auf S. 436 finden sich in einer Tabelle angegeben die Konstanten a, b, c, d der sogenannten AYRTONschen Gleichung für die Stromspannungscharakteristik von Bogenentladungen, und zwar für die Gase: Luft ruhend, Luft bewegt, Argon, Kohlensäure, Stickstoff. Für diese Tabelle wird kein Autor angegeben; sie stammt de facto aus einer Arbeit von KOHN und GUCKEL (Z. Physik **27**, 325.). Die Tatsache, dass sich hier kein Zitat befindet, wäre wohl belanglos. Aber nun kommt das Wesentliche: Die Zahlen der KOHN-GUCKELschen Tabelle sind beim Abdruck, allerdings wenig, verändert, so dass nun kein Mensch mehr weiss, welche Autorität dieser Messung zukommt. Von wem rühren die veränderten Zahlen her? Ich meine, dass gerade in diesem Falle, wo eine Veränderung an einer bekannten Tabelle vorgenommen wird, ein Zitat notwendig gewesen wäre, um dem Leser eine Nachprüfung der Authentizität der Zahlen zu ermöglichen. Dies Beispiel ist nicht das einzige; es ist herausgegriffen, um an ihm den Sinn des oben ausgesprochenen Desiderates zu erläutern.

Aber, wie gesagt, das sind Kleinigkeiten gegenüber dem vielen Schönen, das dieser Band bringt. *C. Schaefer.*

Der Chemie-Ingenieur. Ein Handbuch der physikalischen Arbeitsmethoden in chemischen und verwandten Industriebetrieben. Herausgegeben von A. EUCKEN und M. JAKOB. Bd. I. Physikalische Arbeitsprozesse des Betriebes. 3. Teil. Thermisch-mechanische Materialtrennung. Herausgegeben von A. EUCKEN. 327 Seiten mit 155 Figuren im Text. Preis brosch. M. 30.—, geb. M. 31.50.

Kapitel XIV (S. ERK und E. KIRSCHBAUM). Materialtrennung durch Verdampfungsvorgänge. 1. Entfernen einer Flüssigkeit durch Sieden (Eindampfen von Lösungen). 2. Entfernen einer Flüssigkeit durch Oberflächenverdampfung (Trocknungsverfahren).

Kapitel XV (H. HAUSEN). Materialtrennung durch Destillation und Rektifikation. 1. Gleichgewicht siedender Flüssigkeiten mit dem entstehenden Dampf. 2. Verdampfung von Gemischen bei unveränderlichem Druck. 3. Rektifikationsvorgang. 4. Verfahren zur Durchführung der Destillation und Rektifikation. 5. Technische Beispiele für die Zerlegung durch Destillation und Rektifikation.

Kapitel XVI (P. A. THIESSEN und H. BANTHIEN). Kristallisation aus Lösungen. 1. Voraussetzungen für die Kristallisation aus Lösungen. 2. Kristallisation aus übersättigten Lösungen. 3. Technische Durchführung der Kristallisation aus Lösungen.

Kapitel XVII (P. MAUTNER und E. BIERBRAUER). Trennungsmethoden auf Grund von Grenzflächenerscheinungen. 1. Trennung durch Adsorptionsvorgänge. 2. Schaumschwimmverfahren.

Wie aus der Inhaltsübersicht hervorgeht, befassen sich die ersten drei Kapitel mit einem Stoff, dessen allgemeine physikalische Grundlagen dem Physiker und Chemiker ziemlich geläufig sind. Aber recht wenige werden sich früher mit der Thermodynamik der hier in Betracht kommenden Prozesse so ausführlich beschäftigt haben, wie es in diesen Kapiteln geschieht. Noch weniger werden die technischen Verfahren, die in diesen Kapiteln beschrieben sind und die zu den Grundprozessen der chemischen Industrie gehören, näher kennen. Die Darstellung in diesen drei Kapiteln ist, besonders auch nach der theoretischen Seite, sehr ausführlich. Es sind mehr oder weniger Monographien über die behandelten Gebiete.

Beim letzten Kapitel sind schon die grundlegenden physikalischen Erscheinungen: Adsorption von Gasen, Flüssigkeiten und kolloidalen Lösungen und der Einfluss der Oberflächenspannung (Benetzung bzw. Nichtbenetzung) auf das Schwimmvermögen von pulver- oder kornförmigen Stoffen sehr wenig bekannt; selbst grössere physikalische Lehrbücher bringen so gut wie nichts darüber. Noch viel weniger weiss der normal ausgebildete Physiker oder Techniker von ihren praktischen Verwendungen. Es wird in diesem Kapitel ausführlich besprochen die Herstellung technischer Adsorptionsmittel, die Thermodynamik der Adsorption, die Abscheidung von Kolloiden durch Adsorption, die Reinigung von Flüssigkeiten, der Einfluss der Aktivität, der Korngrösse und Porenweite des adsorbierenden Stoffes, der Temperatur, der Wasserstoffionenkonzentration auf die technische Entfärbung von Zuckersäften, Trennung und Wiedergewinnung von adsorbierten Gasen und Dämpfen. Im zweiten Teil wird das sogenannte „Schaumschwimmverfahren" nach allen praktischen und theoretischen Richtungen behandelt. Man erfährt Näheres über die Versuche mit diesem Verfahren und über die ausprobierten Methoden in der Technik.

Die Darstellung im ganzen Bande hat mir sehr gut gefallen. Es ist alles klar und anschaulich beschrieben und gut durch Abbildungen illustriert. Auch in diesem Band handelt es sich um eine Menge von Material, das sehr schwer zugänglich ist; die Herausgeber und Bearbeiter haben sich schon durch die Zusammenstellung dieses Materials ein grosses Verdienst erworben. Das letzte Kapitel, das ungefähr 100 Seiten umfasst, ist etwas breit geschrieben. Es hätte meinem Gefühl nach gewonnen, wenn es auf ein erheblich kleineres Volumen „eingedampft" worden wäre.

Die Ausstattung ist wie auch bei den früheren Bänden ausgezeichnet.

Beigegeben ist diesem Bande nicht nur ein Namen- und Sachregister, sondern auch ein Verzeichnis der Firmen, welche Anordnungen verwenden oder herstellen, die in diesem Bande beschrieben sind. *J. Zenneck.*

Über den Verlauf der Oxydationsvorgänge, von Prof. Dr. Heinrich Wieland, München. Mit 34 Abbildungen. 96 Seiten. Ferdinand Enke, Stuttgart 1933. Preis brosch. M. 7.80.

Es liegt die deutsche Ausgabe von sechs Vorträgen vor, welche auf Einladung der Yale-Universität in New Haven als Silliman-Lectures im März 1931 dort gehalten wurden. Der Verfasser hat bewusst darauf verzichtet, sie für den Druck weiter auszugestalten, hat auch von der Ergänzung durch Literaturangaben abgesehen. So ist die ganze Lebendigkeit des gesprochenen Wortes erhalten geblieben, die Freiheit in der Auswahl des Stoffes und vor allem die Möglichkeit, ihn um die persönliche Auffassung des Vortragenden wirksam zu gruppieren. Und gerade diese kennenzulernen, ist für den Leser bei einem Forscher, der Grundlegendes zu diesem wichtigsten Problem biologischen Geschehens beigetragen hat, von ganz besonderem Reiz. Nachdem zuerst eine kurze Systematik der Oxydations- und Autoxydationsvorgänge gegeben ist, konzentrieren sich die Vorträge auf die biologische Oxydation und die Vorstellung von der Aktivierung des Wasserstoffes für diese, die nun an dem Beispiel der Essigsäuregärung, der dehydrierenden Enzyme des Muskelgewebes und der Dehydrasen der Milch in der Mannigfaltigkeit der Einzelerscheinungen ausführlich geschildert werden. Die letzten beiden Vorträge behandeln die Katalyse der Oxydation durch Eisen und gewinnen besonderes Interesse durch ihre Einstellung auf das Problem, wie sich die experimentellen Befunde mit den Vorstellungen der Dehydrierungstheorie in Einklang bringen lassen. Ein reiches und sorgfältig ausgewähltes Kurvenmaterial zeigt die zentrale Bedeutung, welche die kinetische Verfolgung der Reaktionen für ihre Differenzierung und chemische Klärung erhält und gibt damit Einblick auch in die Methodik, die auf diesem Gebiet zur Anwendung kam. Die Grundfragen, um die sich vergangene Arbeit und zukünftige Forschung gruppieren, sind scharf herausgearbeitet und sehr glücklich durch weitere Unterteilung der einzelnen Vorträge in Unterabschnitte hervorgehoben, und letzten Endes sind auch die grossen Probleme bis zur phylogenetischen Bedeutung dieser Chemismen nicht vergessen, deren Lösung der bisherigen Forschung als lockendes Ziel vorschwebt. Alles ist sorgfältig abgewogen und überaus plastisch geschildert, so dass die Veröffentlichung dieser Vorträge gerade von dem Kreise derer begrüsst werden muss, die an einer Übersicht über diese Probleme allgemein interessiert sind, ohne durch eigene Mitarbeit mit ihnen besonders eng verknüpft zu sein. *F. Straus.*

Adolf von Baeyer als Lehrer und Forscher, Erinnerungen aus seinem Privatlaboratorium von Hans Rupe. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Neue Folge, Heft 15. 26 Seiten. Ferdinand Enke, Stuttgart 1932. Preis brosch. M. 2.50.

Vielleicht wäre der Titel „Erinnerungen aus dem Privatlaboratorium Adolf von Baeyers", den der Verfasser selbst in dem Vorwort gebraucht, für die kleine Schrift richtiger gewählt gewesen. Es sind zwanglos, fast zu zwanglos aneinandergereihte Momentbilder aus der Erinnerung des Verfassers, der dem grossen Chemiker in einer Hochperiode seines Schaffens einst zur Seite stehen durfte. Es ist für den Erfahrenen stets von hohem Reiz, für den heranwachsenden Diener an der Wissenschaft von gar nicht hoch genug einzuschätzendem pädagogischem Wert, die grosse Forscherpersönlichkeit in ihrem unmittelbaren Kampf um die Geheimnisse der Natur und in ihrem ureigensten Temperament geschildert zu sehen. Wenn auch nur, um zu erkennen, wie auch die grosse Leistung nur mit unendlicher Zähigkeit, mit einem Nerven verbrauchenden Auf und Ab zwischen Erfolg und Misserfolg erkauft werden musste, und sich bewusst zu werden, mit wie kümmerlichen experimentellen Mitteln eine weniger verwöhnte Zeit auskommen musste. Hierin liegt der Reiz des Heftes auch für Leser, die nicht unter dem Meister selbst gearbeitet haben, und es ist dem Verfasser und Herausgeber zweifellos für den Entschluss zu danken, diese Dinge vor Vergessenheit zu bewahren. Allerdings sollte bei derartigem Kramen im Schatze der eigenen Erinnerungen nie übersehen werden, dass durch das eigene Erleben die Anekdote häufig eine persönliche Bedeutung erhält, die über ihren charakterisierenden Wert täuscht und die bei ihrer Übermittlung verloren gehen muss; die dadurch bedingte Begrenzung des zur Überlieferung geeigneten ist leider nicht immer beachtet worden. *F. Straus.*

Geschichte der Photographie. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. Bd. I, 1 Teil des ausführlichen Handbuches der Photographie. 4. Aufl. Mit 372 Figuren und 4 Tafeln. Halle 1932. Preis 1. Hälfte geb. M. 41.—, 2. Hälfte geb. 38.—.

Den Lesern dieser Zeitschrift sei das Werk aufs Wärmste empfohlen, weil es uns die Lebensschicksale zahlreicher Pioniere der Weltmacht „Photographie" in inniger Beziehung zur Zeitgeschichte schildert. Eder lässt uns in seiner temperamentvollen warm menschlichen Schilderung teilnehmen an den Erfolgen und Enttäuschungen aller derjenigen, die von der einzigen praktischen Verwertung der chemischen Wirkungen der Strahlung in ihren Bann gezogen wurden. Während die vorhergehende 3. Aufl. des Werkes (1906) die Geschichte der Photographie nur bis zum Ende des XIX. Jahrhunderts betrachtet, wird jetzt noch das erste Viertel des XX. Jahrhunderts historisch untersucht. Eder bringt den Anteil aller Nationen an der Entwicklung der Photographie. Wir müssen ihm aber dankbar sein, dass er besonders eingehend die Leistungen seiner Landsleute behandelt, um „die Verdienste, die sich Österreicher um die Erweiterung menschlicher Kenntnisse und Hebung der Kultur erworben haben, festzuhalten, bevor die Erinnerung an diese fortschrittlichen Arbeiten für immer versinkt". *F. Weigert.*

Gasanalysis by Measurement of Thermal Conductivity, by H. A. Daynes, Dr. Sc. F. Inst. P., The University Press, Cambridge 1933. 357 Seiten mit 76 Figuren. Preis 16 net.

Nachdem das Verfahren der Messung des Wärmeleitvermögens zu gasanalytischen Zwecken seit etwa 2 Jahrzehnten praktisch angewendet wird und in den letzten 10 Jahren besonders in der Feuerungstechnik die meist verbreitete Methode geworden ist, hat sich endlich ein Sachkenner gefunden, der das vorliegende Buch mit grossem Geschick und umfassender Kenntnis der Sache sowohl wie des Schrifttums gestaltete.

Es werden die Theorien der Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen gebracht, sowie die sehr auffälligen praktischen Resultate binärer Mischungen. Ferner findet sich eine eingehende Darstellung der Mittel der Messung, insbesondere natürlich das Verfahren von Schleiermacher. Viele der praktischen Arbeit entsprungene Betrachtungen über Empfindlichkeit und Nullpunktsgenauigkeit, Grenzen des Apparativen und der Anwendungsbereiche sichern dem Buch das Interesse auch der physikalischen Chemiker, die das so bequeme und genaue Verfahren zur Untersuchung von Gasreaktionen, Gleichgewichten usw. bisher noch nicht in dem wünschenswerten Masse anwenden. Als Beispiel für die grosse Empfindlichkeit kann die Messung der bisher ziemlich unbekannten thermischen Entmischung von Gasen gelten.

Der handbuchartig beschreibende Teil, der die praktischen Anwendungen enthält, ist vielleicht zu breit gefasst und enthält für denjenigen, der das Wesen der Methode kennenlernen will, zu viele Wiederholungen. *Heinz Grüss.*

Kleiner Leitfaden der praktischen Physik, von Friedrich Kohlrausch. 5. Aufl., neu bearbeitet von Friedrich Krüger. XXVIII und 498 Seiten mit 379 Abbildungen im Text. B. G. Teubner, Leipzig und Berlin 1932. Preis geb. M. 14.80.

Nach zehnjähriger Pause ist der „Kleine Kohlrausch" neu erschienen. Inhalt und Darstellungsform entsprechen der regen Entwicklung, welche die Physik im letzten Jahrzehnt erfahren hat. Die Erweiterung ist erheblich: Allein 214 Abbildungen sind neu hinzugekommen. Andererseits ist manches Gute, das durch den verstorbenen vorigen Herausgeber Scholl hinzugefügt worden war (z. B. einleitende kurze theoretische Ausführungen zu den einzelnen Kapiteln), beibehalten worden.

Die Erweiterungen beziehen sich auf fast alle Abschnitte. Für den Chemiker sind unter anderem hervorzuheben die Ergänzungen über Thermometrie, spezifische Wärme und Kalorimetrie. Der Röntgenoptik ist fast halb so viel Raum zugewiesen wie der sichtbaren Optik. In der Elektrizität sind besonders elektrische Schwingungen und Verstärkertechnik weitgehend berücksichtigt worden, da sie mehr und mehr in alle Gebiete der Messtechnik eindringen. Erwünscht erschiene eine weitere Modernisierung des Kapitels über innere Reibung durch Hinzufügung der Gesetze der turbulenten Strömung (für den Chemiker, der im Betriebe arbeitet!).

Alles in allem stellt der neue „Kleine Kohlrausch" ein zeitgemässes und vielseitiges Instrument für die praktische physikalische Arbeit des Nichtphysikers dar, dem — auch wegen seines mässigen Preises — weitgehende Verbreitung zu wünschen ist. *L. Schiller.*

Stufenphotometrische Absorptionsbestimmungen in der medizinischen Chemie. Von Carl Urbach, Assistent am Physiologischen Institut der Deutschen Universität in Prag. 131 Seiten mit 46 Figuren im Text. E. Haim & Co., Wien und Leipzig 1932. Preis geh. M. 10.—, geb. M. 11.60.

Das vorliegende Werk erscheint als 1. Heft der „Monographien aus dem Gesamtgebiete der Mikrochemie". Es bringt zunächst auf etwa 6 Seiten eine ausführliche Beschreibung des Pulfrichschen Stufenphotometers und auf etwa 20 Seiten eine Einführung in die Grundlagen der photometrischen Messung. Der übrige Teil des Heftes ist einzelnen Anwendungen gewidmet, wie Messung der Harnfarbe, der Serumfarbe, quantitative Bestimmung verschiedener anorganischer und organischer Substanzen in Körperflüssigkeiten, Bestimmung der Blutmenge, Ermittlung der Wasserstoffionenkonzentration unter Verwendung der Nitro- und Dinitrophenole sowie des Phenolphthaleins.

Die praktische Anwendung der beschriebenen Methoden wird durch eine grosse Anzahl von in den Text eingestreuten Kurven und Tabellen sehr erleichtert. Das gründlich geschriebene Heft wird dem Chemiker und dem chemisch arbeitenden Mediziner wertvolle Dienste leisten, da es ihn unmittelbar zur Ausführung bestimmter biologisch-chemischer Untersuchungen anleitet. *Suhrmann.*

Die Heraeus-Vakuumschmelze, Hanau am Main 1923—1933. G. M. Albertis, Hofbuchhandlung, Hanau 1933. Preis M. 4.20.

Diese glänzend ausgestattete Schrift berichtet zunächst eingehend über die Vorgeschichte, Einrichtung und Entwicklung des bekannten Zweiginstitutes der grossen Edelmetallfirma. Es genügt hier die Erwähnung der einen Tatsache, dass im Vakuumguss heute Blöcke von mehreren Tonnen Gewicht hergestellt werden, so dass der Vakuumofen jetzt nicht mehr wie anfangs nur für spezielle Zwecke der Feinmaterialproduktion, sondern bereits für die Schwerindustrie von Bedeutung ist.

Der historisch-technischen Schilderung schliesst sich eine Reihe von Einzelabhandlungen an, die, sämtlich aus dem wissenschaftlichen Laboratorium des Werkes hervorgegangen, teils nach der wissenschaftlichen, teils nach der technischen Seite hin sehr verschiedene Fragen der Metallkunde betreffen. *C. D.*

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Arbeit von Gertrud Weiss und F. F. Nord

„Kryolyse und Gasbeladung lyophiler Kolloide. 1. Teil."
11. Mitteilung zum Mechanismus der Enzymwirkung

Z. physikal. Ch. (A) **166**, 1. 1933 ist folgendes zu berichtigen:

S. 1, Fussnote 2, muss es heissen: „Nature **120**" statt Nature **160**.

Autorenregister von Band 166.

Andauer und Lange, Zur Konzentrationsabhängigkeit des Voltapotentials an den Systemen $Ag \mid Ag^{+}_{aq}$ und $Cu \mid Cu^{++}_{aq}$ 219.

Bennewitz und Windisch, Eine neue Methode zur Bestimmung der Dichte von aggressiven Flüssigkeiten unter hohem Druck, im besonderen der kritischen Dichte von Stickstofftetroxyd 401.

— — Untersuchungen im kritischen Gebiet. IV. Kritische Isotherme und Joule-Effekt bei N_2O_4 416.

Berl und Reinhardt, Über die Natur der aktiven Kohlen. II. 81.

Le Blanc und Harnapp, Die Elektroden dritter Art 321.

Blaser, Die Einwirkung von Salpetersäure auf Unterphosphorsäure 59.

— Mehrbasische Säuren als Katalysatoren für die Reduktion ammoniakalischer Silberlösungen durch phosphorige Säure 64.

Burawoy, Zur Theorie mehrfacher Bindungen 393.

Erbacher, Über den Austausch zwischen Atomen und Ionen eines Metalls 23.

Essin, Bemerkung zur Theorie der Überspannung 270.

Freundlich und Salomon, Über die Kinetik der Umwandlung von Halogenalkylaminen in heterocyclische Verbindungen. V. (Der Einfluss der Phenylgruppe auf Ringschluss und Sprengung) 161.

— — Über die Erhöhung der Lebensdauer des β-Phenyl-β-chloräthylamins an Kohle 179.

Froemke, Bloomquist und Anderson, Die Kernbildung kondensierter Dämpfe in nichtionisierter staubfreier Luft. II. Das System Methylalkohol—Wasser 305.

Gilfillan und Polanyi, Mikropyknometer zur Bestimmung von Verschiebungen im Isotopenverhältnis des Wassers 255.

Heller und Zocher, Über die transversale magneto-optische Anisotropie einiger kolloider Lösungen. II. Das Eisenoxydsol. (Zusammenfassender Überblick) 365.

Hoekstra, Zur Theorie der kathodischen Wasserstoffentwicklung 76.

Holluta und Herrmann, Die Kinetik der Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und Kaliumferrocyanid in neutraler Lösung 453.

Iljin, Sementschenko und Iwanow, Oberflächenerscheinungen an der Grenze fester Körper | Lösung. Veränderung der Benetzungswärmen in Lösungen oberflächenaktiver Stoffe bei Einführung von Elektrolyten 382.

Kabonow und Frumkin, Nachtrag zu der Arbeit „Über die Grösse elektrolytisch entwickelter Gasblasen" 316.

Katz und van Itallie, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XIII. Die Verkleisterung verschiedener nativer Stärkearten mit viel Wasser vergleichend untersucht 27.

Kilpi, Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Propylalkohol. Zur Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der elektrostatischen Aktivität 285.

Klar, Über den Zusammenhang von adsorptionsaktiven Zentren und katalytischer Wirksamkeit. (Messungen an aktivem Eisen) 273.

Klemenc und Hohn, Glimmlichtelektrolyse 343.

Kosakewitsch, P. P. und Kosakewitsch, N. S., Oberflächenspannung und Komplexbildung in nichtwässerigen Salzlösungen 113.

KRUIS und GEFFCKEN, Eine Drehkammer zur interferometrischen Bestimmung der Brechungsindices von Lösungen 16.

LARSSON, Die elektrolytische Dissoziation von Säuren in Salzlösungen. VII. Die Dissoziationskonstanten und Aktivitätsfunktionen einiger Oxy- und Oxosäuren in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen 241.

MÜLLER und MACHU, Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. XIX. Über den Abbau der natürlichen Oxydschicht des Eisens beim Rostvorgang 357.

v. NÁRAY-SZABÓ und ZOLTÁN-SZABÓ, Untersuchungen zur Elektrochemie der komplexen Cuprohalogenanionen 228.

NILSSON und SMITH, Die Bildungsweise der Chlorhydrine. IV. Mitteilung: Einige höheren Homologen des Äthylenchlorhydrins 136.

PATWARDHAN und KAPPANNA, Die Kinetik der Zersetzung der Trichloressigsäure. II. Der Mechanismus der Zersetzung der Säure in Anilinlösungen 51.

PLOTNIKOW und SCHEKA, Untersuchung des Systems $AlBr_3-SbBr_3$ in Benzol 43.

RABINOWITSCH, Weitere Untersuchungen über die Viscosität und Elastizität von Solen 257.

REICHARDT, Elektrokinetische Vorgänge in Kapillaren 433.

ROGOWSKI und SÖLLNER, Vorläufiger Bericht über die Bedeutung der Gasphase für die Bildung von Emulsionen 428.

SMITS und MACGILLAVRY, Die Umwandlung von festem NH_4Cl bei ungefähr $-30°$ 97.

ULMANN, Über einen neuartigen, auf Grund von Dampfspannungsänderungen verfolgbaren Schütteleffekt (Thixotropieeffekt) bei Celluloselösungen 147.

VOLMER, Erwiderung auf vorstehende Notiz 80.

WERTYPOROCH und KOWALSKI, Die Leitfähigkeit von Eisenchlorid in nichtwässerigen Lösungen 205.

WEISS und NORD, Kryolyse und Gasbeladung lyophiler Kolloide. 1. Teil. 11. Mitteilung zum Mechanismus der Enzymwirkung 1.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

BORN, Moderne Physik. Sieben Vorträge über Materie und Strahlung, ausgearbeitet von F. SAUTER 319.

DAYNES, Gasanalysis by Measurement of Thermal Conductivity 473.

Die Heraeus-Vakuumschmelze, Hanau am Main 1923—1933. 474.

EDER, Geschichte der Photographie 472.

EUCKEN und JAKOB, Der Chemie-Ingenieur. Ein Handbuch der physikalischen Arbeitsmethoden in chemischen und verwandten Industriebetrieben. Bd. I, 3. Teil 470.

HAY, Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie. Band V 318.

KOHLRAUSCH, Kleiner Leitfaden der praktischen Physik. 5. Aufl. 473.

MARX, Handbuch der Radiologie. 2. Aufl., Bd. VI, 1. Teil 156.

MASING, Ternäre Systeme. Elementare Einführung in die Theorie der Dreistofflegierungen 318.

MÜLLER-POUILLET, Lehrbuch der Physik. XIX. Aufl., Band IV, Teil 3. 468.

NORD und WEIDENHAGEN, Ergebnisse der Enzymforschung. Bd. II 157.

RUPE, Adolf von Baeyer als Lehrer und Forscher. Erinnerungen aus seinem Privatlaboratorium 472.

URBACH, Stufenphotometrische Absorptionsbestimmungen in der medizinischen Chemie 474.

WIELAND, Über den Verlauf der Oxydationsvorgänge 471.

ZEHNDER, Der Äther im Lichte der klassischen Zeit und der Neuzeit 158.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisexemplare, eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, lose beiliegenden Blättern erbeten. Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Komplizierte Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder bei denen Zeilen bzw. Seiten neu umbrochen werden, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:
Herrn Prof. Dr. **Bodenstein**, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. **Drucker**, Leipzig C 1, Haydnstr. 1pt., bzw.
Herrn Prof. Dr. **Simon**, Oxford (England).

KAPILLARCHEMIE

Eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete

Von Prof. Dr. **Herbert Freundlich**, Berlin-Dahlem
Mitglied des Kaiser-Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie

4., unter Mitwirkung von J. Bikerman umgearbeitete Auflage. 2 Bände

Band I: 1930. XII, 565 S. mit 97 Abb. Preis RM (36.—) 32.40, Lw. RM (39.—) 35.—

Band II: 1932. XII, 965 S. mit 112 Abb. Preis RM 60.—, Lw. RM 63.—

Die 4. Auflage ist gegenüber der 1923 erschienenen vorigen Auflage um fast 300 Seiten gewachsen und in allen Einzelheiten ergänzt und erweitert worden.

Freundlichs Werk ist das Ergebnis einer *wahrhaft imponierenden Hingebung* an den Gegenstand seiner Darstellung. Eine ungeheure *Literatur aus den verschiedensten Forschungsgebieten* ist herangezogen und in *zwanglos* erscheinender Form assimiliert worden. *Naturwissenschaften.*

In the welter of books on colloid chemistry Freundlich still stands like a great rock in a weary land. *Nature.*

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H. / LEIPZIG